



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑨ EP 0 747 322 B 1

⑩ DE 696 15 090 T 2

⑤ Int. Cl. 7:
C 01 B 33/44

- ② Deutsches Aktenzeichen: 696 15 090.5
⑨ Europäisches Aktenzeichen: 96 108 646.9
⑨ Europäischer Anmeldetag: 30. 5. 1996
⑨ Erstveröffentlichung durch das EPA: 11. 12. 1996
⑨ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 12. 9. 2001
④ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 6. 6. 2002

DE 696 15 090 T 2

③ Unionspriorität:

| | | |
|----------|--------------|----|
| 16301695 | 05. 06. 1995 | JP |
| 18864895 | 30. 06. 1995 | JP |
| 20159295 | 14. 07. 1995 | JP |

⑦ Patentinhaber:

Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho, Aichi,
JP

⑦ Vertreter:

Blumbach, Kramer & Partner GbR, 81245 München

⑧ Benannte Vertragsstaaten:

DE, GB

⑦ Erfinder:

Usuki, Arimitsu, Nagoya-shi, Aichi-ken, JP; Kato,
Makoto, Nagoya-shi, Aichi-ken, JP; Okada, Akane,
Ohbu-shi, Aichi-ken, JP

- ⑤ Verbundtonmaterial und Verfahren zu seiner Herstellung, Mischungsmaterial und Verbundtonkautschuk, die es anwenden, und Verfahren zu ihrer Herstellung

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 696 15 090 T 2

5

**VERBUNDTONMATERIAL UND VERFAHREN ZU DESSEN
HERSTELLUNG, MISCHMATERIAL UND VERBUNDTON-
KAUTSCHUK UNTER VERWENDUNG DESSELBEN SOWIE
VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

10

Diese Erfindung betrifft ein Verbundtonmaterial und insbesondere ein Verbundtonmaterial, bei dem ein Tonmineral in einem im Wesentlichen niedrig polaren Polymer auf molekularer Ebene dispergiert ist und ein Verfahren zur Herstellung des Verbundtonmaterials, sowie ein Mischmaterial und ein Verbundton-Kautschukmaterial unter Verwendung desselben und Verfahren zu deren Herstellung.

15

Bezüglich der Zugabe und des Knetens eines Tonminerals zu bzw. mit einem organischen Polymermaterial wurden verschiedene Studien durchgeführt, um dessen mechanische Eigenschaften zu verbessern. Beispielsweise beschreibt die japanische offengelegte Patentveröffentlichung Nr. 74957/1987 oder Nr. 198645/1989 ein Verfahren zur Dispergierung des Tonminerals in einem hitzehärtbaren Hochpolymer wie Nylon, Vinylhochpolymer und Epoxy- oder Kautschukmaterial. In dem entsprechenden Stand der Technik werden nachstehende Verfahren eingesetzt, um das Tonmineral zu dispergieren: Das Tonmineral wird mit einem organischen Material durch Verwendung eines organischen Onium-Ions zum Starten der Monomerpolymerisation zwischen den Schichten des Tonminerals kompatibel gemacht; Kombinieren des Tonminerals mit einem Wachstums-Impfkristall; und Einbringen eines polymerisierten Materials zwischen Zwischenschichtabschnitte eines Tonminerals durch Zusammenkneten des polymerisierten Materials mit dem Tonmineral.

20

25

30

Bei der Herstellung des herkömmlichen Verbundtonmaterials nimmt das mit einem unpolaren Polymer nicht kompatible Tonmineral kaum ein derartiges unpolares Polymer in seinen Zwischenschichtabschnitten auf, noch werden sich die Schichten des Tonminerals so aufweiten, dass sie ein derartiges Polymer aufnehmen. Daher war es schwierig, das Tonmineral in dem unpolaren Polymer einheitlich zu dispergieren.

35

Die japanische offengelegte Patentveröffentlichung Nr. 198645/1989 beschreibt die Lösung des vorstehend genannten Problems. Fig. 5 zeigt, dass ein Onium-Ion 960 an einem Ende einer Kette oder einer Seitenkette des Polyolefins, also des unpolaren Polymers, angelagert wird. Das Olefinpolymer wird zu dem Polymer 96 modifiziert, um ein Tonmineral 97 mit einem organischen Material kompatibel zu machen.

Das Anlagern der Onium-Gruppe am Ende des Polyolefins ist bekanntermaßen schwierig. Da das Polyolefin in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals nur in einem Schritt eingebracht worden ist, war die Erweiterung des Zwischenschichtabstands in diesem Stand der Technik nicht ausreichend.

In einem anderen Stand der Technik, "Chem. Mater. 5, 1694-1696, 1993" von E.P. Giannelis et al. lässt man bei Verwendung von Polystyrol, das keine polare Gruppe in der Haupt- oder Seitenkette trägt, nur eine einzelne Schicht von Polystyrolmolekülen zwischen die Schichten eindringen, so dass die Erweiterung des Zwischenschichtabschnitts begrenzt ist.

Die DE-A 36 32 865 beschreibt ein Verbundmaterial mit hoher mechanischer Festigkeit und hervorragenden Hochtemperatureigenschaften, wobei das Material eine Polymermatrix enthält, die ein Polyamid und ein in der Polymermatrix auf einer molekularen Ebene dispergiertes Schichtsilikat enthält. Die Silikatschichten haben eine Dicke von 0,7 bis 1,2 nm aufweisen und der Abstand zwischen zwei Silikatschichten beträgt mindestens 2 nm.

Die DE-A 38 06 548 beschreibt ein Verbundmaterial, das ein Harz (mit Ausnahme eines Polyamidharzes) und ein in dem Harz einheitlich dispergiertes Schichtsilikat enthält, wobei die Silikatschichten eine Dicke von 0,7 bis 1,2 nm aufweisen und wobei der Abstand zwischen zwei Silikatschichten mindestens 3,0 nm beträgt.

Die DE-A 38 10 006 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials, wobei das Verfahren umfasst: Einen Schritt des In-Kontakt-Bringens, wobei ein Schichttonmineral mit einer Kationenaustauschkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalenten pro 100 g mit einem Quellmittel in Gegenwart eines Dispersionsmediums in Kontakt gebracht wird, wobei sich ein Komplex bildet, der von einem geschmolzenen Monomer eines Polymers oder einem Gemisch des Monomers mit dem Dispersionsmedium gequollen werden kann; einen anschließenden Mischschritt, wobei der Komplex, der das Dispersionsmedium enthält, mit dem Monomer des Polymers gemischt wird; und einen Polymerisationsschritt, wobei das Monomer in dem Gemisch polymerisiert wird.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verbundtonmaterial bereitzustellen, das ein Tonmineral enthält, welches durch einheitliches Dispergieren des Tonminerals in einem Polymer mit niedriger Polarität auf molekularer Ebene in ausreichender Weise mit einem großen Abstand zwischen den Schichten des Tonminerals erweitert ist, und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Materials bereitzustellen, sowie ein Mischmaterial und ein Verbundton-Kautschukmaterial unter Verwendung desselben und ein Verfahren zur Herstellung dieser Materialien.

Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt ein Verbundtonmaterial bereit, umfassend:

- ein Tonmineral mit einem Zwischenschichtabschnitt;
- eine Menge eines organischen Onium-Ions mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen, das an das Tonmineral über eine Ionenbindung gebunden ist, um den Zwischenschichtabschnitt zu erweitern und den Zwischenschichtabschnitt mit einem organischen Molekül kompatibel zu machen; und
- eine Menge eines Hauptgastmoleküls als organisches Molekül, das mit dem Zwischenschichtabschnitt kompatibel ist, wobei das Hauptgastmolekül in einer Hauptkette und/oder einer Seitenkette eine polare Gruppe aufweist und mindestens teilweise in den erweiterten Zwischenschichtabschnitt eingelagert und über eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Tonmineral und der polaren Gruppe an das Tonmineral gebunden ist, wobei das Hauptgastmolekül eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist.

Das Hauptgastmolekül verbleibt in dem Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals und wird nicht aufgrund der Polarität eliminiert, wodurch sich der Zwischenschichtabstand ausreichend erweitern kann.

Ein zweiter Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt ein Verbundtonmaterial bereit, umfassend:

- ein Tonmineral mit einem Zwischenschichtabschnitt;
- eine Menge eines organischen Onium-Ions mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen, das an das Tonmineral über eine Ionenbindung gebunden ist, um den

Zwischenschichtabschnitt zu erweitern und den Zwischenschichtabschnitt mit einem organischen Molekül kompatibel zu machen;

- eine Menge eines ersten Gastmoleküls als organisches Molekül, das mit dem Zwischenschichtabschnitt kompatibel ist, wobei das erste Gastmolekül in einer Hauptkette und/oder einer Seitenkette eine polare Gruppe aufweist und mindestens teilweise in den erweiterten Zwischenschichtabschnitt eingelagert und über eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Tonmineral und der polaren Gruppe an das Tonmineral gebunden ist, wobei das erste Gastmolekül eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder kleiner als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist und
- ein zweites Gastmolekül ohne polare Gruppe, wobei das zweite Gastmolekül mindestens teilweise in den erweiterten Zwischenschichtabschnitt eingelagert ist und eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist.

15

Im Verbundtonmaterial des ersten Aspekts ist das Hauptgastmolekül, das die polare Gruppe aufweist, in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals eingelagert. Das Verbundtonmaterial des zweiten Aspekts unterscheidet sich von dem Verbundtonmaterial des ersten Aspekts dadurch, dass das erste Gastmolekül, das die polare Gruppe aufweist, die über Wasserstoffbrückenbindungen an das Tonmineral gebunden sein kann und das zweite Gastmolekül, das keine polare Gruppe aufweist, in den Zwischenschichtabschnitt eingelagert sind. Die Oberfläche des Tonminerals wird aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen an das erste Gastmolekül hydrophob. Der Zwischenschichtabschnitt des hydrophoben Tonminerals nimmt das zweite Gastmolekül auf und erweitert dadurch in ausreichender Weise den Zwischenschichtabstand des Tonminerals.

25

Ein dritter Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt ein Verbundton-Kautschukmaterial bereit, das aus einem Kautschukmaterial und mindestens einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem ersten Verbundtonmaterial und einem zweiten Verbundtonmaterial gebildet wird.

30

Das erste Verbundtonmaterial wird aus einem Verbundtonmaterial gebildet, umfassend:

- ein Tonmineral mit einem Zwischenschichtabschnitt;

35

- eine Menge eines organischen Onium-Ions mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen, das an das Tonmineral über eine Ionenbindung gebunden ist, um den Zwischenschichtabschnitt zu erweitern und den Zwischenschichtabschnitt mit einem organischen Molekül kompatibel zu machen;
- 5 - eine Menge eines ersten Gastmoleküls als organisches Molekül, das mit dem Zwischenschichtabschnitt kompatibel ist, wobei das erste Gastmolekül in einer Hauptkette und/oder einer Seitenkette eine polare Gruppe aufweist und mindestens teilweise in den erweiterten Zwischenschichtabschnitt eingelagert und über eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Tonmineral und der polaren Gruppe an
10 das Tonmineral gebunden ist, wobei das erste Gastmolekül eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder kleiner als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist und
- ein zweites Gastmolekül ohne polare Gruppe, wobei das zweite Gastmolekül mindestens teilweise in den erweiterten Zwischenschichtabschnitt eingelagert ist und
15 eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist.

Das zweite Verbundtonmaterial wird aus einem Verbundtonmaterial gebildet, umfassend:

- 20 - ein Tonmineral mit einem Zwischenschichtabschnitt;
- eine Menge eines organischen Onium-Ions mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen, das an das Tonmineral über eine Ionenbindung gebunden ist, um den Zwischenschichtabschnitt zu erweitern und den Zwischenschichtabschnitt mit einem organischen Molekül kompatibel zu machen; und
- 25 - eine Menge eines Hauptgastmoleküls als organisches Molekül, das mit dem Zwischenschichtabschnitt kompatibel ist, wobei das Hauptgastmolekül in einer Hauptkette und/oder einer Seitenkette eine polare Gruppe aufweist und mindestens teilweise in den erweiterten Zwischenschichtabschnitt eingelagert und über eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Tonmineral und der polaren Gruppe an
30 das Tonmineral gebunden ist, wobei das Hauptgastmolekül eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist.

In dem Verbundton-Kautschukmaterial ist mindestens eines des zweiten Gastmoleküls und
35 des Hauptgastmoleküls mit einem Molekül des Kautschukmaterials vernetzt.

Das Kautschukmaterial wird mit dem Verbundtonmaterial des ersten Aspekts oder des zweiten Aspekts geknetet. Da das in dem wie vorstehend beschrieben hergestellten Verbundtonmaterial enthaltene Tonmineral ausreichend erweitert ist, kann es in dem Kautschukmaterial auf einer molekularen Ebene gleichförmig dispergiert werden, ohne eine Koagulation zu verursachen.

Diese und weitere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden beim Studieren der nachstehenden detaillierten Beschreibung und der Zeichnungen deutlicher, wobei:

Fig. 1A eine schematische Ansicht ist, welche die Funktion eines herkömmlichen Verbundtonmaterials zeigt;

Fig. 1B eine schematische Ansicht ist, welche die Funktion eines Verbundtonmaterials des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 2 eine schematische Ansicht ist, welche die Struktur des Verbundtonmaterials des zweiten Aspekts der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 3 eine schematische Ansicht ist, welche die Struktur des ersten Verbundtonmaterials des dritten Aspekts der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 4 eine schematische Ansicht ist, welche die Struktur des zweiten Verbundtonmaterials des dritten Aspekts der vorliegenden Erfindung zeigt; und

Fig. 5 eine schematische Ansicht ist, welche die Struktur eines herkömmlichen Verbundtonmaterials zeigt.

Das wichtigste Merkmal des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung ist, ein Hauptgastmolekül mit einer polaren Gruppe, die über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden werden kann, in einen Abschnitt zwischen Schichten des Tonminerals einzulagern, die ionisch an die organischen Onium-Ionen gebunden sind.

Unter Bezugnahme auf Fig. 1B ist im Verbundtonmaterial des ersten Aspekts ein Hauptgastmolekül 3 mit einer polaren Gruppe 30 zwischen Schichten des Tonminerals 7 eingelagert. Das eingelagerte Hauptgastmolekül 3 ist über Wasserstoffbrückenbindungen an

eine Silikatgruppe des Tonminerals 7 gebunden. Als Folge davon wird das Hauptgastmolekül 3 aufgrund der Polarität des Tonminerals 7 nicht eliminiert, sondern verbleibt in dem Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals. Das Gastmolekül 3, das eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist, erweitert den Zwischenschichtabstand des Tonminerals 7.

In einem herkömmlichen Verbundtonmaterial, bei dem kein Hauptgastmolekül verwendet wird, wie es in Fig. 1A gezeigt ist, ist das Tonmineral 7 lediglich ionisch an das organische Onium-Ion 6 gebunden. Das organische Onium-Ion 6 ist so angeordnet, dass es einen vorbestimmten Raum zur Aufnahme des Hauptgastmoleküls im Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals 7 aufweist. Die Schicht des Tonminerals 7 weist ein hydrophiles Silikat-Grundgerüst auf, das mit dem Hauptgastmolekül nicht kompatibel ist. Als Folge davon wird das eingelagerte Gastmolekül eliminiert. Darüber hinaus nimmt der Zwischenschichtabschnitt nur eine Schicht des organischen Onium-Ions auf und begrenzt somit die Erweiterung des Tonminerals.

Der Zwischenschichtabschnitt erweitert sich mit steigender Menge des eingelagerten Hauptgastmoleküls (vgl. Tabelle 2). Da die Gegenwart des Hauptgastmoleküls den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals unbegrenzt erweitert, kann jedes Tonmineral auf molekularer Ebene selbst in der Matrix des Hauptgastmoleküls einheitlich dispergiert werden, ohne eine Aggregation zu verursachen.

Da das Tonmineral unbegrenzt erweitert worden ist, erhöht sich seine Oberfläche im Vergleich zu einer beschränkten Erweiterung wesentlich. Das so erweiterte Tonmineral verbessert die Undurchlässigkeit des Elements gegenüber Gasen oder Flüssigkeiten (Wasser, Öl oder dergleichen).

Die Gegenwart des Tonminerals beschränkt die Bewegung des Hauptgastmoleküls. Dadurch wird die Verhakung der Kette des Hauptgastmoleküls (Matrix-Molekülkette) zu fest, um noch gelockert werden zu können, wodurch die Zugfestigkeit des Elements, die mechanische Festigkeit wie der Elastizitätsmodul und die Dauerstandfestigkeit verbessert werden.

Das vorstehend erwähnte Verbundtonmaterial wird im Folgenden detailliert beschrieben.



Das Verbundtonmineral ist durch Ionenbindungen zu organischen Onium-Ionen mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen aufgebaut.

Wenn das organische Onium-Ion weniger als 6 Kohlenstoffatome aufweist, werden dessen hydrophile Eigenschaften verbessert, jedoch verschlechtert sich dessen Kompatibilität mit dem Hauptgastmolekül. Als organische Onium-Ionen können folgende Ionen eingesetzt werden:

Ammoniumionen: Hexylammoniumionen, Octylammoniumionen, 2-Ethylhexylammoniumionen, Dodecylammoniumionen, Octadecylammoniumionen, Oleylammoniumionen, Dioctyldimethylammoniumionen, Trioctylammoniumionen, Distearyldimethylammoniumionen, Laurinsäureammoniumionen oder dergleichen; organische Sulfoniumionen und organische Phosphoniumionen. Als organische Onium-Ionen können Ionen mit einer Kohlenstoffkette verwendet werden, deren molekulare Länge 30 Kohlenstoffatomen entspricht oder Ionen mit einer verzweigten Kohlenstoffkette, deren molekulare Länge 60 Kohlenstoffatomen entspricht.

Es ist bevorzugt, Tonminerale mit einer großen Oberfläche zu verwenden, mit der das Hauptgastmolekül in Kontakt kommt, durch das der Zwischenschichtabstand des Tonminerals ausreichend erweitert wird. Insbesondere wird die Ionenaustauschkapazität des Tonminerals vorzugsweise auf etwa 50 bis 200 Milliäquivalentgewicht/100 g eingestellt. Wenn die Ionenaustauschkapazität weniger als 50 Milliäquivalentgewicht/100 g beträgt, wird das Onium-Ion nicht genügend ausgetauscht und kann folglich den Zwischenschichtabstand des Tonminerals nicht erweitern. Wenn die Ionenaustauschkapazität 200 Milliäquivalentgewicht/100 g überschreitet, wird die Festigkeit der Bindung zwischen den Tonmineralschichten zu hoch, um den Zwischenschichtabstand des Tonminerals zu erweitern.

Als Tonmineral, das vorstehend beschrieben worden ist, können die folgenden Mineralien verwendet werden: Smectit-Tonminerale wie Montmorillonit, Saponit, Hectorit, Beidellit, Stevencit, Nontronit, Vermiculit, Halloysit oder Mica.

Es können entweder natürliche oder synthetische Tonminerale verwendet werden, so lange die Austauschkapazität im vorstehend genannten Bereich gehalten wird.

Das Hauptgastmolekül weist in seiner Hauptkette und/oder seiner Seitenkette mindestens eine polare Gruppe auf. Die polare Gruppe ist an ein Ende des Hauptgastmoleküls, an einen

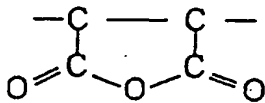
Mittelteil der Molekülkette oder an der Seitenkette gebunden. Vorzugsweise ist die polare Gruppe an das Ende des Hauptgastmoleküls gebunden, um den Zwischenschichtabstand des Tonminerals weiter zu erweitern.

- 5 Die hier allgemein verwendete polare Gruppe weist eine polarisierte elektrische Ladung auf, wobei die Elektronen innerhalb des Moleküls lokalisiert sind und sie enthält kein Ion, das vollständig polarisiert worden ist. Die vorstehend genannte polare Gruppe enthält demgemäß nicht das Onium-Ion.
- 10 Die nachstehenden Gruppen können als polare Gruppen verwendet werden, wie es in Tabelle 1 gezeigt ist: Hydroxylgruppen (OH), Halogengruppen (F, Cl, Br, I), Carboxylgruppen (COOH), Carbonsäureanhydridgruppen, Thiolgruppen (SH), Epoxyreste, oder Aminogruppen in Form primärer, sekundärer oder tertiärer Amine (NH₂, NH, N).
- 15 Die polare Gruppe des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung enthält selbstverständlich kein Onium-Ion.

- Im ersten Aspekt ist es nicht bevorzugt, Gruppen wie Iminogruppen, Phosphonylgruppen, Sulfonylgruppen oder dergleichen zu verwenden, die der vorstehend beschriebenen polaren Gruppe entsprechen, aber relativ stärker polarisiert sind. Dies ist darauf zurückzuführen,
- 20 dass das Hauptgastmolekül, das eine derartige Gruppe enthält, eine niedrige Löslichkeit in Lösungsmitteln oder beim Lösen eine ungenügende Stabilität bei hohen Temperaturen aufweist, was für das Verfahren zur Herstellung des Verbundtonmaterials nachteilig ist.

Tabelle 1: POLARE GRUPPE

25

| Bezeichnung | Chemische Formel |
|---------------------------|--|
| Hydroxylgruppe | -OH |
| Halogengruppe | -F |
| | -Cl |
| | -Br |
| | -I |
| Carboxylgruppe | -COOH |
| Carbonsäureanhydridgruppe |  |

26.09.01

| | |
|-------------|---|
| Thiolgruppe | -SH |
| Epoxygruppe | $\begin{array}{c} \quad \\ -C - C- \\ \quad \\ O \end{array}$ |
| Ethergruppe | -O- |
| Aminogruppe | -NH ₂ -NH- -N- |

5 Die molekulare Länge des Hauptgastmoleküls ist gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions. Wenn sie kleiner ist als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions, kann das Hauptgastmolekül nicht aus dem Bereich des organischen Onium-Ions auf der Tonoberfläche heraustreten. Als Folge kann das Tonmineral nicht in einer Matrix dispergiert werden.

10

Das Hauptgastmolekül ist ein Olefin oder Paraffin mit geradkettigem oder verzweigtem Aufbau oder ein Olefin oder Paraffin mit geradkettigem oder verzweigtem Aufbau, das auch einen aromatischen Ring in der Hauptkette und/oder einer Seitenkette aufweist.

15 Das Hauptgastmolekül weist mindestens eine polare Gruppe auf und ist gesättigt oder ungesättigt geradkettig oder verzweigt aufgebaut. Das Hauptgastmolekül kann ferner einen aromatischen Ring in seiner Hauptkette und/oder Seitenkette aufweisen.

Das vorstehend genannte Hauptgastmolekül kann vorzugsweise Laurylalkohol (12 Kohlenstoffatome), Stearylalkohol (18 Kohlenstoffatome), Oleylalkohol (18 Kohlenstoffatome), Stearinsäure (18 Kohlenstoffatome), Linolsäure (18 Kohlenstoffatome), Linolensäure (18 Kohlenstoffatome), Stearylchlorid (18 Kohlenstoffatome) oder dergleichen sein. Das Hauptgastmolekül kann auch Polyethylen, Polypropylen oder Polyisopren, Polybutadien mit einer polaren Gruppe wie OH, COOH, Cl, Epoxy oder dergleichen sein oder es kann dadurch erhalten werden, dass diesen Verbindungen Wasser zugesetzt wird oder dass sie copolymerisiert werden.

Eine Zunahme des Mischungsanteils des Hauptgastmoleküls führt zur Erweiterung des Zwischenschichtabstands des Tonminerals. Es ist bevorzugt, dass der Mischungsanteil des Hauptgastmoleküls 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-% des organisierten Tonminerals beträgt. Wenn der Mischungsanteil weniger als 0,5 Gew.-% beträgt, wird die erhaltene Erweiterung des Zwischenschichtabstands des Tonminerals ungenügend.

Vorzugsweise liegt das Molekulargewicht des Hauptgastmoleküls im Bereich von etwa 100 bis etwa 100000. Wenn das Molekulargewicht kleiner als 100 ist, wird die Erweiterung der Zwischenschicht des Tonminerals ungenügend. Wenn das Molekulargewicht 100000 überschreitet, wird das Hauptgastmolekül in Lösungsmitteln unlöslich oder dessen Erweichungspunkt oder Schmelzpunkt kann den Zersetzungspunkt des Tonminerals überschreiten.

Vorzugsweise liegt das Molekulargewicht des Hauptgastmoleküls im Bereich von etwa 500 bis etwa 100000. Wenn das Molekulargewicht kleiner als 500 ist, wird die Erweiterung der Zwischenschicht des Tonminerals ungenügend. Wenn das Molekulargewicht 100000 überschreitet, wird das Hauptgastmolekül in Lösungsmitteln unlöslich oder dessen Erweichungspunkt oder Schmelzpunkt kann den Zersetzungspunkt des Tonminerals überschreiten. Das Hauptgastmolekül weist vorzugsweise eine molekulare Länge auf, die drei- oder viermal so groß oder noch größer ist wie die molekulare Länge des organischen Onium-Ions.

Die polare Gruppe des Hauptgastmoleküls ist über Wasserstoffbrückenbindungen an das Tonmineral gebunden. Mindestens ein Teil des Hauptgastmoleküls ist in einen Abschnitt zwischen Schichten des Tonminerals eingelagert. Es muß nicht der gesamte Anteil des Hauptgastmoleküls in dem Zwischenschichtabschnitt eingelagert sein. Wenn ein Polymer mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 10000 als Hauptgastmolekül verwendet wird, erweitert die Einlagerung von 10 Gew.-% des Hauptgastmoleküls den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals in ausreichender Weise. Wenn weniger als 10 Gew.-% des Hauptgastmoleküls eingelagert werden, wird die Erweiterung der Zwischenschicht des Tonminerals ungenügend.

Ein Verfahren zur Herstellung des Verbundtonmaterials des ersten Aspekts umfasst die Schritte:

- Einlagern eines organischen Onium-Ions in einen Zwischenschichtabschnitt eines Tonminerals durch In-Kontakt-Bringen des Onium-Ions mit dem Tonmineral und Bilden einer Ionenbindung dazwischen zur Erweiterung des Zwischenschichtabschnitts und um den Zwischenschichtabschnitt mit einem organischen Molekül kompatibel zu machen, wobei das organische Onium-Ion 6 oder mehr Kohlenstoffatome aufweist,
- In-Kontakt-Bringen des Zwischenschichtabschnitts des Tonminerals, der mit einem organischen Molekül kompatibel gemacht worden ist, mit einem Hauptgastmolekül als organisches Molekül, das mit dem Zwischenschichtabschnitt kompatibel ist, wobei das Hauptgastmolekül in einer Hauptkette und/oder einer Seitenkette eine polare Gruppe aufweist, wodurch eine Wasserstoffbrückenbindung dazwischen gebildet wird, so dass das Hauptgastmolekül mindestens teilweise in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals eingelagert ist, wobei das Hauptgastmolekül eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist.

Das wichtigste Merkmal des vorstehend beschriebenen Verfahrens ist, dass das Tonmineral in Kontakt mit dem organischen Onium-Ion organisiert wird und das organisierte Tonmineral weiter mit dem Hauptgastmolekül, das eine polare Gruppe aufweist, in Kontakt gebracht wird.

Das wichtigste Merkmal dieses Verfahrens ist, dass das Tonmineral in Kontakt mit dem organischen Onium-Ion organisiert wird. Dieses Verfahren bildet einen Raum zwischen Schichten des Tonminerals. Das Tonmineral wird dann weiter mit dem Hauptgastmolekül, das die polare Gruppe aufweist, in Kontakt gebracht. Der Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals wird so gebildet, dass er in ausreichender Weise die Einlagerung des Hauptgastmoleküls zulässt, welches eine große molekulare Länge aufweist. Als Folge wird der Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals weiter durch die Einlagerung des Hauptgastmoleküls erweitert.

Der Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals wird durch die beiden vorstehend beschriebenen Stufen in ausreichender Weise erweitert. Als Folge kann das Tonmineral einheitlich innerhalb einer Matrix des Hauptgastmoleküls dispergiert werden.

Die polare Gruppe, welche über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sein kann, kann in einfacher Weise in das Hauptgastmolekül eingeführt werden. Daher kann das

Verbundtonmaterial, in dem der Zwischenschichtraum des Tonminerals in ausreichender Weise erweitert sind, kostengünstig erhalten werden.

- 5 Um das Tonmineral mit dem organischen Onium-Ion in Kontakt zu bringen, wird das Tonmineral in einer wässrigen Lösung dispergiert, die das organische Onium-Ion enthält. Anschließend wird das Tonmineral mit Wasser gewaschen, um überschüssige organische Onium-Ionen zu entfernen.

- 10 Das so organisierte Tonmineral kann durch zwei Arten von Verfahren mit dem Hauptgasmolekül in Kontakt gebracht werden. Ein Verfahren wird dadurch ausgeführt, dass das Tonmineral in ein Lösungsmittel eingebracht wird, welches das Hauptgasmolekül gelöst enthält. Das andere Verfahren wird dadurch ausgeführt, dass das Tonmineral in das erweichte oder geschmolzene Hauptgasmolekül eingebracht wird.

- 15 Das erstgenannte Verfahren lässt es zu, dass das Hauptgasmolekül bei Raumtemperatur in die Zwischenschichtabschnitte des Tonminerals eindringen kann. Das in diesem Verfahren verwendete Lösungsmittel kann ein unpolares Lösungsmittel sein, wie z.B. Toluol, Benzol, Xylol, Hexan und Octan. Vorzugsweise werden 10 bis 90 Gew.-% des organisierten Tonminerals und des Hauptgasmoleküls zu 100 % des Lösungsmittels gegeben. Wenn die
20 Gesamtmenge des Gemisches 90 Gew.-% überschreitet, werden das Tonmineral und das Hauptgasmolekül nicht ausreichend gemischt. Wenn die Menge des Gemisches weniger als 10 Gew.-% beträgt, wird die Verflüchtigung des Lösungsmittels einen langen Zeitraum in Anspruch nehmen.

- 25 Gemäß dem letztgenannten Verfahren wird das Hauptgasmolekül bei einer Temperatur erhitzt, die gleich oder höher ist als der Erweichungspunkt oder Schmelzpunkt zum Erweichen oder Schmelzen des Hauptgasmoleküls. Die Heiztemperatur wird jedoch auf einem vorbestimmten Wert gehalten, z.B. bei 250°C oder weniger, um das Hauptgasmolekül und das Tonmineral stabilisiert zu halten, ohne eine Zersetzung zu
30 verursachen. Wenn die Heiztemperatur 250°C übersteigt, kann das organisierte Tonmineral zersetzt werden.

- Vorzugsweise beträgt die Zeit für das In-Kontakt-Bringen des organisierten Tonminerals mit dem Hauptgasmolekül 0,1 bis 1 Stunde. Wenn die Zeit weniger als 0,1 Stunden beträgt,
35 kann der Zwischenschichtabstand des Tonmaterials nicht erweitert werden. Wenn die Zeit

1 Stunde überschreitet, kann der Zwischenschichtabstand nicht mehr als erwartet erweitert werden.

Das Verbundtonmaterial des ersten Aspekts kann für Formmassen, Verstärkungsmaterialien, Füllmaterialien oder dergleichen als Verbundmaterial eingesetzt werden. Dieses Verbundtonmaterial kann mit einem synthetischen Harz gemischt werden, das von dem organischen Onium-Ion oder dem Hauptgastmolekül verschieden ist, um das Mischmaterial des Tonminerals bereitzustellen.

Das Mischmaterial wird hergestellt unter Verwendung des Verbundtonmaterials, das aus dem Tonmineral, welches durch Ionenbindungen zu dem organischen Onium-Ion mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen organisiert ist, und dem Hauptgastmolekül gebildet worden ist, das eine polare Gruppe in der Hauptkette und/oder der Seitenkette aufweist, wobei dessen molekulare Länge gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist, wobei das Hauptgastmolekül mindestens teilweise in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals eingelagert ist, derart, dass das Tonmineral über Wasserstoffbrückenbindungen an die polare Gruppe des Hauptgastmoleküls und an das von dem organischen Onium-Ion verschiedene synthetische Harzmaterial oder an das zur Herstellung des vorstehend genannten Verbundtonmaterials verwendete Hauptgastmolekül gebunden ist. Das Verbundtonmaterial und das synthetische Harz wurden zur Herstellung des Tonmineral-Mischmaterials gemischt.

Der Zwischenschichtabstand des Tonminerals des Mischmaterials ist unbegrenzt erweiterbar. Das Tonmineral kann einheitlich in der von dem niedrig polaren oder unpolaren Harzmaterial ausgebildeten Matrix dispergiert werden. Auch die mechanischen Eigenschaften des Harzmaterials werden durch Zugabe des Verbundtonmaterials verbessert. Verschiedene Arten von Formelementen, die aus dem Mischmaterial ausgebildet sind, weisen eine hervorragende Zugfestigkeit, mechanische Festigkeit wie z.B. Elastizitätsmodul und Dauerstandfestigkeit auf. Das Tonmineral-Mischmaterial kann z.B. als Formmasse zum Spritzgießen, Extrudieren in ein geschlossenes Werkzeug, Pressformen oder als Harzmaterial für Farben verwendet werden.

Im Mischmaterial ist der Zwischenschichtabstand des Tonminerals weiter erweitert, um das Tonmineral einheitlich in dem synthetischen Harz zu dispergieren.

Das synthetische Harz kann identisch mit oder verschieden von dem organischen Onium-Ion oder dem Hauptgastmolekül sein. Die nachstehenden synthetischen Harze, die von dem organischen Onium-Ion oder dem Hauptgastmolekül verschieden sind, können unter anderen Harzen verwendet werden: Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyisobuten, Acrylharz, Polyurethan, Styrol-Butadien-Blockcopolymer.

Das Verbundtonmaterial des zweiten Aspekts wird aus einem Tonmineral ausgebildet, welches mit dem organischen Onium-Ion mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen organisiert ist, das ein erstes Gastmolekül aufweist, wobei das erste Gastmolekül eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder kleiner als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist und deren polare Gruppe über Wasserstoffbrückenbindungen an das Tonmineral gebunden ist und das ein zweites Gastmolekül aufweist, welches eine molekulare Länge aufweist, die größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist und welches keine polare Gruppe enthält.

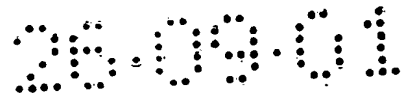
15

Das erste Gastmolekül und das zweite Gastmolekül sind im Verbundtonmaterial enthalten, wobei mindestens ein Teil davon in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals eingelagert ist.

Das Verbundtonmaterial des zweiten Aspekts, bei dem zwei Arten von Gastmolekülen in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals eingelagert sind, unterscheidet sich von dem des ersten Aspekts, bei dem eine einzelne Gastmolekül-Art im Zwischenschichtabschnitt eingelagert ist.

Das wichtigste Merkmal des Verbundtonmaterials des zweiten Aspekts ist, dass das Tonmineral, das mit dem organischen Onium-Ion organisiert ist, über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem ersten Gastmolekül, das die polare Gruppe aufweist, verbunden ist; mindestens ein Teil des vorstehend beschriebenen ersten Gastmoleküls bzw. des zweiten Gastmoleküls ohne polare Gruppe ist im Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals eingelagert. Die molekulare Länge des ersten Gastmoleküls ist gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder kleiner als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions und die molekulare Länge des zweiten Gastmoleküls überschreitet die molekulare Länge des organischen Onium-Ions.

Nachstehend wird die Funktion des Verbundtonmaterials des zweiten Aspekts beschrieben.



Wie in Fig. 2 gezeigt, ist das Tonmineral 7 durch eine Bindung an das organische Onium-Ion 6 organisiert. Als Folge wird ein Raum zwischen den Schichten des Tonminerals 7 gebildet.

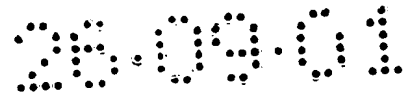
Das erste und das zweite Gastmolekül 1 und 2 werden in den Zwischenschichtraum des Tonminerals 7 eingelagert. Das erste Gastmolekül 1 mit einer polaren Gruppe 10 ist über eine Wasserstoffbrückenbindung an eine Silikatgruppe des Tonminerals 7 gebunden und verbleibt im Zwischenschichtabschnitt. Da das erste Gastmolekül 1 eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder kleiner als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist, kann das erste Gastmolekül im Vergleich zu dem Hauptgastmolekül, das im ersten Aspekt in den Zwischenschichtabschnitt eingelagert wird, leichter in den Zwischenschichtabschnitt eindringen. Somit wird der Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals 7 hydrophob und weist eine Kompatibilität mit dem zweiten Gastmolekül 2 auf, das keine polare Gruppe aufweist, wodurch das zweite Gastmolekül 2 in einer stabilen Weise darin gehalten werden kann. Das zweite Gastmolekül 2, das eine molekulare Länge aufweist, die größer ist als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions, erweitert den Zwischenschichtabschnitt.

Der so erweiterte Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals wird unbegrenzt weiter erweitert. In dem vorstehend beschriebenen Verbundtonmaterial kann das Tonmineral als polare Substanz einheitlich in einer Matrix, die aus niedrig polaren Polymeren ausgebildet ist, auf molekularer Ebene dispergiert werden. Es kann selbst in den unpolaren Polymeren in ausreichender Weise und einheitlich dispergiert werden.

Da das Tonmineral unbegrenzt erweiterbar ist, ist dessen Oberfläche sehr viel größer als die Oberfläche eines begrenzt erweiterten Tonminerals. Das vorstehend gebildete Tonmineral weist folglich eine hohe Undurchlässigkeit gegenüber Gasen oder Flüssigkeiten (Wasser, Öl oder dergleichen) auf.

Da jede Bewegung des ersten und zweiten Gastmoleküls 1 und 2 in Gegenwart des Tonminerals beschränkt ist, verhaken sie sich miteinander fest und kaum lösbar. Der aus dem Verbundtonmaterial gebildete Gegenstand weist eine hervorragende mechanische Festigkeit auf, wie z.B. hervorragende Zugfestigkeit, einen hervorragenden Elastizitätsmodul und eine verbesserte Dauerstandfestigkeit auf.

Der größte Teil des ersten Gastmoleküls mit geringer molekularer Länge wird inhärent durch die polare Gruppe bereitgestellt. Wenn das erste Gastmolekül keine polare Gruppe aufweist,



kann die polare Gruppe in einfacher Weise aufgrund einer geringen molekularen Länge des ersten Gastmoleküls eingelagert werden. Im Gegensatz dazu weist das zweite Gastmolekül mit großer molekularer Länge keine polare Gruppe auf, wodurch keine polare Gruppe eingelagert werden muss. Als Folge kann das schwierige Verfahren des Einlagerns der polaren Gruppe in die Substanz mit großer molekularer Länge vermieden werden.

Das erste und zweite Gastmolekül des Verbundtonmaterials des zweiten Aspekts können in einfacher Weise erhalten und gehandhabt werden. Daher können verschiedene Arten von Polymeren oder Oligomeren als erstes und zweites Gastmolekül verwendet werden.

10

Das Verbundtonmaterial des zweiten Aspekts wird nachstehend detailliert beschrieben.

Die molekulare Länge des ersten Gastmoleküls ist gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder kleiner als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions. Wenn das erste Gastmolekül eine molekulare Länge aufweist, die größer ist als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions, ist der Auswahlbereich des ersten Gastmoleküls, das in dem niedrig polaren Polymer löslich ist, begrenzt.

15

Mit steigendem Mischungsanteil des ersten Gastmoleküls kann sich der Zwischenschichtabstand des Tonminerals weiter erweitern.

20

Vorzugsweise werden 0,1 Gew.-% oder mehr des ersten Gastmoleküls mit 1 Gew.-% des organisierten Tonminerals gemischt. Wenn ein Anteil von weniger als 0,1 Gew.-% des ersten Gastmoleküls zugemischt wird, kann der Zwischenschichtabschnitt nicht in ausreichender Weise erweitert werden.

25

Die polare Gruppe des ersten Gastmoleküls ist über Wasserstoffbrückenbindungen an das Tonmineral gebunden. Mindestens ein Teil des ersten Gastmoleküls ist in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals eingelagert. Es muss nicht der gesamte Anteil des ersten Gastmoleküls in den Zwischenschichtabschnitt eingelagert werden. Der Zwischenschichtabschnitt kann in ausreichender Weise erweitert werden, wenn 10 Gew.-% oder mehr des ersten Gastmoleküls eingelagert werden. Wenn weniger als 10 Gew.-% des ersten Gastmoleküls eingelagert werden, kann die Erweiterung des Zwischenschichtabschnitts ungenügend werden.

30

35



Die polare Gruppe des ersten Gastmoleküls, das Tonmineral und das organische Onium-Ion des zweiten Aspekts entsprechen vorzugsweise der polaren Gruppe des Hauptgastmoleküls, dem Tonmineral und dem organischen Onium-Ion des ersten Aspekts.

- 5 Das zweite Gastmolekül kann ein Oligomer oder Polymer mit niedriger Polarität und ohne polare Gruppe sein. Die molekulare Länge des zweiten Gastmoleküls ist größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions. Wenn das zweite Gastmolekül eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder kleiner als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist, kann die
10 Zwischenschichtenweiterung ungenügend sein.

- Das zweite Gastmolekül ist vorzugsweise ein Oligomer oder Polymer mit niedriger Polarität und mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 1000 bis etwa 500000. Wenn das Molekulargewicht weniger als 1000 beträgt, ist die Zwischenschichtenweiterung des
15 Tonminerals ungenügend. Wenn das Molekulargewicht 500000 überschreitet, wird das zweite Gastmolekül in Lösungsmitteln unlöslich oder der Erweichungspunkt oder Schmelzpunkt kann höher sein als der Zersetzungspunkt des Tonminerals.

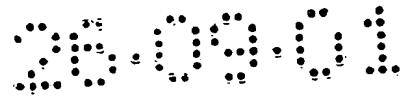
- Vorzugsweise ist die molekulare Länge des zweiten Gastmoleküls etwa drei- bis viermal
20 größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions. Als zweites Gastmolekül können z.B. flüssiges Polybutadien, flüssiges Polyisopren, flüssiger Butylkautschuk oder dergleichen verwendet werden.

- Mit steigendem Mischungsanteil des zweiten Gastmoleküls wird der
25 Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals erweitert. Vorzugsweise wird das zweite Gastmolekül (0,1 Gew.-% oder mehr) mit dem organisierten Tonmineral (1 Gew.-%) gemischt. Ein Mischungsanteil des zweiten Gastmoleküls von weniger als 0,1 Gew.-% kann den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals möglicherweise nicht in ausreichender Weise erweitern.

30

Das zweite Gastmolekül wird mindestens teilweise in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals eingelagert. Es muss nicht der gesamte Anteil des zweiten Gastmoleküls eingelagert werden.

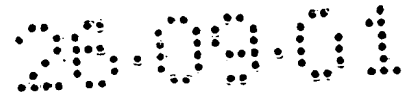
- 35 Das Verfahren zur Herstellung des Verbundtonmaterials des zweiten Aspekts umfasst die Schritte:



- Einlagern eines organischen Onium-Ions in einen Zwischenschichtabschnitt eines Tonminerals durch In-Kontakt-Bringen des Onium-Ions mit dem Tonmineral und Bilden einer Ionenbindung dazwischen zur Erweiterung des Zwischenschichtabschnitts und um den Zwischenschichtabschnitt mit einem organischen Molekül kompatibel zu machen, wobei das organische Onium-Ion 6 oder mehr Kohlenstoffatome aufweist,
 - In-Kontakt-Bringen des Zwischenschichtabschnitts des Tonminerals, der mit einem organischen Molekül kompatibel gemacht worden ist, mit
 - einem ersten Gastmolekül als organisches Molekül, das mit dem Zwischenschichtabschnitt kompatibel ist, wobei das erste Gastmolekül in einer Hauptkette und/oder einer Seitenkette eine polare Gruppe aufweist, wodurch eine Wasserstoffbrückenbindung dazwischen gebildet wird, so dass das erste Gastmolekül mindestens teilweise in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals eingelagert ist und wodurch der Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals weiter hydrophob gemacht wird, wobei das erste Gastmolekül eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder kleiner als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist und mit
 - einem zweiten Gastmolekül ohne polare Gruppe, so dass das zweite Gastmolekül mindestens teilweise in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals, der durch Einlagern des ersten Gastmoleküls hydrophob gemacht worden ist, eingelagert ist, wobei das zweite Gastmolekül eine molekulare Länge aufweist, die größer ist als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions.
- Das wichtigste Merkmal des vorstehend beschriebenen Verfahrens ist, dass das Tonmineral, das in Kontakt mit dem organischen Onium-Ion organisiert ist, mit dem ersten und zweiten Gastmolekül in Kontakt gebracht wird.

Gemäß dem Herstellungsverfahren wird das Tonmineral durch Bindung an das organische Onium-Ion organisiert. Als Folge wird ein Raum zwischen Schichten des Tonminerals gebildet.

Das organisierte Tonmineral wird dann mit dem ersten und zweiten Gastmolekül 1 und 2 in Kontakt gebracht, die in den gebildeten Zwischenschichtraum eingelagert worden sind. Eine polare Gruppe 10 des ersten Gastmoleküls 1 ist über Wasserstoffbrückenbindungen an das Tonmineral 7 gebunden und verbleibt zwischen den Schichten des Tonminerals 7, wodurch



der Zwischenschichtraum hydrophob wird. Das erste Gastmolekül kann aufgrund der Polarität des Tonminerals nicht eliminiert werden.

5 Das niedrig polare zweite Gastmolekül 2, das in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals eingelagert worden ist, wird aufgrund der polaren Gruppen des Tonminerals nicht eliminiert, sondern es bleibt stabil.

10 Das zweite Gastmolekül 2 weist im Vergleich zu dem organischen Onium-Ion 6 eine größere molekulare Länge und einen höheren Raumbedarf auf. Das zweite Gastmolekül 2, das im Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals verbleibt, erweitert den Raum zwischen diesen Schichten unbegrenzt.

15 Als Folge wird durch das vorstehend beschriebene Herstellungsverfahren ein Verbundtonmaterial bereitgestellt, bei dem das Tonmineral als polare Substanz einheitlich auf molekularer Ebene in der niedrig polaren Matrix dispergiert werden kann.

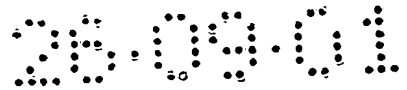
20 Das organisierte Tonmaterial wird in beliebiger Reihenfolge mit dem ersten und zweiten Gastmolekül in Kontakt gebracht. Das Tonmineral kann gleichzeitig mit dem ersten und zweiten Gastmolekül in Kontakt gebracht werden. Alternativ kann das Tonmineral zunächst mit einem der Gastmoleküle und dann mit dem anderen der Gastmoleküle in Kontakt gebracht werden.

In jedem Fall wird die gleiche Funktion und Wirkung erhalten.

25 Das Verfahren zum In-Kontakt-Bringen des Tonminerals mit dem organischen Onium-Ion oder dem ersten und zweiten Gastmolekül kann das vorstehend bezüglich des ersten Aspekts beschriebene Verfahren sein.

30 Das Verbundtonmaterial des zweiten Aspekts kann als Formmasse, Verstärkungsmaterial, Füllmaterial oder dergleichen verwendet werden.

Ein Mischmaterial des Tonminerals kann durch Mischen eines Harzmaterials, das identisch mit oder verschieden von der Art des zweiten Gastmoleküls ist, mit dem Verbundtonmaterial des zweiten Aspekts als Grundmaterial gebildet werden.



Das Verbundtonmaterial wird gebildet aus einem mit dem organischen Onium-Ion mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen organisierten Tonmineral, einem ersten Gastmolekül mit einer molekularen Länge, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions ist oder größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist, und einer polaren Gruppe, die über Wasserstoffbrückenbindungen an das Tonmineral gebunden ist, und einem zweiten Gastmolekül, das eine molekulare Länge aufweist, die größer ist als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions und das keine polare Gruppe aufweist. In diesem Verbundtonmaterial dringen das erste bzw. das zweite Gastmolekül mindestens teilweise in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals ein. Das Mischmaterial wird gebildet durch Mischen des Verbundtonmaterials des zweiten Aspekts mit dem aus einem Oligomer oder Polymer, das identisch mit oder verschieden von dem zweiten Gastmolekül ist, gebildeten Harzmaterial.

In diesem Mischmaterial wird das Tonmineral in der aus dem Harzmaterial gebildeten Matrix auf die gleiche Weise einheitlich dispergiert, wie dies bei dem Mischmaterial unter Verwendung des Verbundtonmaterials des ersten Aspekts der Fall ist. Das Mischmaterial wird als Formkörper ausgebildet, der eine hervorragende mechanische Festigkeit aufweist, wie z.B. Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul und Dauerstandfestigkeit.

Vorzugsweise wird der Zwischenschichtabstand des Tonminerals des Mischmaterials weiter erweitert, so dass das Tonmineral einheitlich im Harzmaterial dispergiert werden kann. Das Mischungsverhältnis des Harzmaterials und des Tonminerals wird zur Änderung des Zwischenschichtabstands eingestellt.

Als Harzmaterial wird ein Harz verwendet, das identisch mit oder verschieden von der Art des zweiten Gastmoleküls ist. Beispielsweise können unter anderem ein niedrig polares oder unpolares Polymer oder Oligomer wie Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen, Polyisopren, Polystyrol, Acrylsäure, Polyamid, Polyester oder dergleichen verwendet werden. Das Tonmineral-Mischmaterial kann als Spritzgussmaterial, Material zum Extrudieren in ein geschlossenes Werkzeug, Pressformmaterial oder als Harzmaterial für Farben oder dergleichen verwendet werden.

Ein Verbundton-Kautschukmaterial des dritten Aspekts wird durch Kneten der folgenden Materialien erhalten:



Ein erstes Verbundtonmaterial, das aus einem Tonmineral ausgebildet ist, welches durch Ionenbindungen mit dem organischen Onium-Ion mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen organisiert ist, einem ersten Gastmolekül, wobei das erste Gastmolekül eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder kleiner als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist und deren polare Gruppe über Wasserstoffbrückenbindungen an das Tonmineral gebunden ist und einem zweiten Gastmolekül, welches eine molekulare Länge aufweist, die größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist und welches keine polare Gruppe enthält, wobei das erste bzw. das zweite Gastmolekül mindestens teilweise in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals eingelagert ist;

ein zweites Verbundtonmaterial, das aus einem Tonmineral gebildet worden ist, welches durch Ionenbindungen zu dem organischen Onium-Ion mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen organisiert ist und einem Hauptgastmolekül, dessen molekulare Länge gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist und das eine polare Gruppe aufweist, wobei das Hauptgastmolekül mindestens teilweise in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals eingelagert ist und wobei die polare Gruppe über Wasserstoffbrückenbindungen an das Tonmineral gebunden ist; und

20

ein Kautschukmaterial.

Mindestens eines des zweiten Gastmoleküls und des Hauptgastmoleküls ist mit den Molekülen des Kautschukmaterials vernetzt.

25

Das Verbundton-Kautschukmaterial des dritten Aspekts wird durch Kneten des Kautschukmaterials mit mindestens einem des ersten oder zweiten Verbundtonmaterials hergestellt.

Das wichtigste Merkmal des dritten Aspekts der Erfindung ist, dass das Kautschukmaterial mit dem Verbundtonmaterial geknetet wird, bei dem das Gastmolekül in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals eingelagert ist und dass das eingelagerte Gastmolekül des Verbundtonmaterials mit den Molekülen des Kautschukmaterials vernetzt wird.

35

Nachstehend wird die Funktion und Wirkung des Verbundton-Kautschukmaterials des dritten Aspekts beschrieben.

Das Verbundton-Kautschukmaterial wird durch Kneten einer Art des Verbundtonmaterials, in dem das Gastmolekül in die Zwischenschicht des organisierten Tonminerals eingelagert ist, mit dem Kautschukmaterial hergestellt, so dass das Gastmolekül mit den Molekülen des Kautschukmaterials vernetzt wird. Gewöhnlich können die Kautschukmoleküle nicht einheitlich in dem Tonmineral dispergiert werden. In dem Verbundton-Kautschukmaterial des dritten Aspekts kann das Tonmineral jedoch einheitlich in den Kautschukmolekülen dispergiert werden und lässt einen ausreichenden Zwischenschichtabstand.

Wie es in Fig. 3 gezeigt ist, weist in dem ersten Verbundtonmaterial 100 der Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals 7, das mit dem organischen Onium-Ion 6 organisiert ist, einen zur Aufnahme eines niedrig polaren Oligomers oder Polymers ausreichenden Abstand auf. Gewöhnlich wird das eingelagerte Oligomer oder Polymer aufgrund der Polarität der Silikatschichten des Tonminerals eliminiert. In dem vorstehend beschriebenen Verbundton-Kautschukmaterial ist jedoch eine polare Gruppe 10 über Wasserstoffbrückenbindungen an die Silikatschicht des Tonminerals 7 gebunden, und zwar durch Kombinieren des ersten Gastmoleküls 1 mit der polaren Gruppe 10, wodurch die polare Gruppe 10 zwischen den Schichten des Tonminerals 7 verbleibt. Der Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals 7 wird in den hydrophoben Zustand gebracht, um das zweite Gastmolekül 2 ohne polare Gruppe dazwischen zu halten. Da das zweite Gastmolekül 2 eine molekulare Länge aufweist, die größer ist als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions, wird der Zwischenschichtabstand in ausreichender Weise erweitert.

Wie in Fig. 4 gezeigt, nimmt im zweiten Verbundtonmaterial ein Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals 7, das mit dem organischen Onium-Ion 6 organisiert ist, das Hauptgastmolekül 3, das eine polare Gruppe 30 aufweist auf, um eine Wasserstoffbrückenbindung mit der Silikatschicht des Tonminerals 7 auszubilden. Als Folge verbleibt das Hauptgastmolekül 3 im Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals 7. Da das Hauptgastmolekül 3 eine molekulare Länge aufweist, die größer ist als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions, wird der Zwischenschichtabstand in ausreichender Weise erweitert.

Das Kautschukmaterial wird mit mindestens einem des ersten oder zweiten Verbundtonmaterials mit ausreichend erweitertem Zwischenschichtabstand geknetet. Das Tonmineral wird auf einer molekularen Ebene in dem Kautschukmaterial einheitlich dispergiert, ohne eine Aggregation zu verursachen.

5

Die einheitliche Dispergierung des Tonminerals verbessert die Undurchlässigkeit gegenüber Gasen oder dergleichen. Da die Kautschukmoleküle in der Nähe der Silikatschicht in ihrer Bewegung eingeschränkt sind, werden die mechanischen Eigenschaften des Verbundton-Kautschukmaterials verbessert.

10

Nachstehend wird das Verbundton-Kautschukmaterial detailliert beschrieben.

Das erste Verbundtonmaterial wird aus dem mit einem organischen Onium-Ion organisierten Tonmineral, dem ersten und dem zweiten Gastmolekül ausgebildet.

15

Das Tonmineral des ersten Verbundtonmaterials ist durch Ionenbindungen an das organische Onium-Ion mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen organisiert. Wenn das organische Onium-Ion weniger als 6 Kohlenstoffatome aufweist, werden dessen hydrophile Eigenschaften verbessert, jedoch verschlechtert sich die Kompatibilität mit dem ersten und zweiten Gastmolekül. Als organisches Ion können die folgenden Ionen verwendet werden: Hexylammoniumionen, Octylammoniumionen, 2-Ethylhexylammoniumionen, Dodecylammoniumionen, Octadecylammoniumionen, Dioctyldimethylammoniumionen, Trioctylammoniumionen, Distearyldimethylammoniumionen oder dergleichen.

20

Wenn das organische Onium-Ion zur Herstellung des Verbundton-Kautschukmaterials in einem Lösungsmittel gelöst verwendet wird, werden vorzugsweise sekundäre Onium-Ionen verwendet, und zwar aufgrund ihres hervorragenden Quellvermögens. Das organische Onium-Ion, das in den Zeichnungen gabelartig geformt ist, ist das sekundäre Onium-Ion. In der vorliegenden Erfindung ist das Onium-Ion jedoch nicht auf sekundäre Onium-Ionen beschränkt. Vorzugsweise wird in dem ersten Verbundtonmaterial das gleiche Tonmineral wie im ersten Aspekt verwendet.

25

30

Vorzugsweise werden im ersten Verbundtonmaterial das gleiche erste und zweite Gastmolekül wie im zweiten Aspekt verwendet.

35

Das zweite Verbundtonmaterial ist aus einem Tonmineral, das mit einem organischen Onium-Ion organisiert ist, und einem Hauptgastmolekül ausgebildet.

5 In dem zweiten Verbundtonmaterial werden das Tonmineral, das organische Onium-Ion und die polare Gruppe des Hauptgastmoleküls verwendet, die identisch mit oder verschieden von dem Tonmineral, dem organischen Onium-Ion und der polaren Gruppe des ersten Gastmoleküls sein können, die im ersten Aspekt verwendet werden. Das Hauptgastmolekül des zweiten Verbundtonmaterials ist vorzugsweise identisch mit dem Hauptgastmolekül des ersten Aspekts.

10 Das Kautschukmaterial ist mindestens eine Kautschukart ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturkautschuk, Isoprenkautschuk, Chloroprenkautschuk, Styrolkautschuk, Nitrilkautschuk, Ethylen-Propylenkautschuk, Butadienkautschuk, Styrol-Butadienkautschuk, Butylkautschuk, Epichlorhydrinkautschuk, Acrylkautschuk, Urethankautschuk, 15 Fluorkautschuk und Silikonkautschuk.

Das zweite Gastmolekül oder das Hauptgastmolekül, die in dem ersten und zweiten Verbundtonmaterial enthalten sind, werden mit den Kautschukmolekülen mit Schwefel, was als Vulkanisation bezeichnet wird, oder auf entsprechende Weise mit den 20 Kautschukmolekülen vernetzt, z.B. durch Peroxidvernetzung.

Das Verbundton-Kautschukmaterial wird durch Pressformen oder Extrusion in ein geschlossenes Werkzeug hergestellt.

25 Das Verbundton-Kautschukmaterial wird in verschiedenen Anwendungen als allgemeines Kautschukmaterial eingesetzt. Insbesondere ist dieses Material bei der Verbesserung von Barriereneigenschaften gegenüber Gasen oder dergleichen und bei der Verbesserung dynamischer Eigenschaften des Kautschukmaterials wirksam.

30 Ein erstes Verfahren zur Herstellung des Verbundton-Kautschukmaterials umfasst die folgenden Schritte: Organisieren eines Tonminerals in Kontakt mit einem organischen Onium-Ion mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen über dazwischenliegende Ionenbindungen; In-Kontakt-Bringen des organisierten Tonminerals mit einem ersten Gastmolekül, das eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions 35 oder kleiner als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist und das eine polare Gruppe aufweist, und mit einem zweiten Gastmolekül, das eine molekulare Länge aufweist,

die größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist und das eine ungesättigte, aber unpolare Gruppe enthält, so dass die Oberfläche des Tonminerals hydrophob wird, und zwar durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der polaren Gruppe des ersten Gastmoleküls und dem Tonmineral und durch mindestens teilweises
 5 Einbringen des zweiten Gastmoleküls in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals, um das erste Verbundtonmaterial bereitzustellen; und Kneten des ersten Verbundtonmaterials mit dem Kautschukmaterial und Vernetzen der ungesättigten Gruppen des zweiten Gastmoleküls und der Kautschukmoleküle.

10 Das wichtigste Merkmal des vorstehend genannten ersten Verfahrens ist, dass die Oberfläche des organisierten Tonminerals dadurch hydrophob gemacht wird, dass das erste Gastmolekül, das die polare Gruppe enthält und das zweite Gastmolekül, das die ungesättigte Gruppe enthält, in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals eingebracht werden und dass die ungesättigte Gruppe und die Kautschukmoleküle vernetzt werden.

15

Nachstehend wird die Funktion des ersten Verfahrens beschrieben.

Wie in Fig. 3 gezeigt, wird ein Tonmineral 7 durch Ionenbindungen an ein organisches Onium-Ion 6 organisiert, und zwar unter Bildung eines Raums, der durch die Schichten des
 20 Tonminerals 7 definiert ist.

Wenn das erste und zweite Gastmolekül 1 und 2 mit dem organisierten Tonmineral in Kontakt gebracht werden, dann werden das erste und zweite Gastmolekül 1 und 2 in den Zwischenschichtraum eingelagert. Eine in dem ersten Gastmolekül 1 enthaltene polare
 25 Gruppe 10 ist über Wasserstoffbrückenbindungen an das Tonmineral 7 gebunden und verbleibt im Zwischenschichtraum des Tonminerals 7. Als Folge wird der Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals 7 hydrophob. Das niedrig polare zweite Gastmolekül 2 kann auch stabil im Zwischenschichtabschnitt verbleiben, ohne aufgrund der Polarität des Tonminerals eliminiert zu werden.

30

Da das zweite Gastmolekül 2 eine molekulare Länge, die größer ist als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions 6 und eine hohe Raumerfüllung aufweist, verbleibt es im Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals 7, so dass der Zwischenschichtabschnitt in ausreichender Weise erweitert wird.

35

Das Kneten des ausreichend erweiterten ersten Verbundtonmaterials 100 mit dem Kautschukmaterial führt zu Bildung eines Verbundton-Kautschukmaterials, in dem das Tonmineral als inhärent polare Substanz einheitlich auf molekularer Ebene in dem niedrig polaren Kautschukmaterial dispergiert ist.

5

Die ungesättigte Gruppe des zweiten Gastmoleküls wird mit den Kautschukmolekülen während des Knetens mit dem Kautschukmaterial vernetzt. Dadurch wird die Bewegung der Kautschukmoleküle in der Nähe der Silikatschichten beschränkt, wodurch die dynamischen Eigenschaften des Verbundton-Kautschukmaterials verbessert werden.

10

Das Tonmineral und das organische Onium-Ion werden z.B. durch ein Ionenaustauschverfahren in Kontakt gebracht. Dieses Verfahren wird dadurch durchgeführt, dass das Tonmineral in einer wässrigen Lösung dispergiert wird, die das organische Onium-Ion enthält und dass das Tonmineral anschließend mit Wasser gewaschen wird, um überschüssige organische Onium-Ionen zu entfernen.

15

Das In-Kontakt-Bringen von jedem einzelnen oder beiden des ersten und zweiten Gastmoleküls mit dem organisierten Tonmineral und das In-Kontakt-Bringen des ersten Gastmoleküls mit dem zweiten Gastmolekül werden vorzugsweise auf die gleiche Weise wie bei dem zweiten Aspekt durchgeführt.

20

Das Kneten des ersten Verbundtonmaterials mit dem Kautschukmaterial wird durch ein herkömmliches Verfahren zum Kneten des Kautschukmaterials durchgeführt. Vorzugsweise wird das Kneten mit einer Kautschukwalze durchgeführt, wobei das Material bei einer Temperatur von 100°C oder darunter gehalten wird, da sich bei einer Temperatur von über 100°C während des Knetens eine Vernetzung entwickeln kann.

25

Wenn das erste Verbundtonmaterial und das Kautschukmaterial geknetet werden, muss zwischen dem Verbundtonmaterial und dem Kautschukmaterial eine Vulkanisation genannte Schwefel-Vernetzung oder eine entsprechende Vernetzung stattfinden. Daher ist es notwendig, dass das zweite Gastmolekül des ersten Verbundtonmaterials eine ungesättigte Gruppe enthält, d.h. Doppel- oder Dreifachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen. Das zweite Gastmolekül mit ungesättigter Gruppe kann z.B. flüssiges Polybutadien, flüssiges Polyisopren, flüssiger Butylkautschuk oder dergleichen sein.

30

35

Vorzugsweise wird dem Materialgemisch während des Knetens ein Vulkanisationsmittel wie Schwefel, ein Vulkanisationsbeschleuniger, eine Vernetzungsmittel wie ein Peroxid und ein Füllstoff wie Ruß zugesetzt.

- 5 Das zweite Verfahren zur Herstellung des Verbundton-Kautschukmaterials umfasst die folgenden Schritte: Organisieren eines Tonminerals in Kontakt mit einem organischen Onium-Ion mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen über dazwischenliegende Ionenbindungen; In-Kontakt-Bringen des organisierten Tonminerals mit einem Hauptgastmolekül, das eine polare Gruppe und eine ungesättigte Gruppe und eine molekulare Länge aufweist, die gleich
- 10 der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist und mindestens zum Teil Einbringen des Hauptgastmoleküls in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals, so dass sich Wasserstoffbrückenbindungen dazwischen ausbilden können, um ein zweites Verbundtonmaterial bereitzustellen; und anschließend Kneten des zweiten
- 15 Verbundtonmaterials mit dem Kautschukmaterial und Vernetzen der ungesättigten Gruppen des Hauptgastmoleküls und der Kautschukmoleküle.

Das wichtigste Merkmal des vorstehend genannten zweiten Verfahrens ist, dass das Hauptgastmolekül, das die polare Gruppe und die ungesättigte Gruppe enthält, in den

- 20 Zwischenschichtabschnitt des organisierten Tonminerals eingebracht wird und dass die ungesättigte Gruppe und die Kautschukmoleküle vernetzt werden.

Anders als im ersten Verfahren, bei dem das erste und zweite Gastmolekül verwendet werden, kommt im zweiten Verfahren das Hauptgastmolekül zum Einsatz.

- 25 Das Hauptgastmolekül enthält die polare Gruppe und die ungesättigte Gruppe und es weist eine molekulare Länge auf, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist. Das Hauptgastmolekül kann z.B. Polybutadien mit Hydroxylgruppen (-OH) an beiden Enden und
- 30 Polyisopren mit Hydroxylgruppen an beiden Enden sein.

Nachstehend wird die Wirkung des zweiten Verfahrens beschrieben.

- Wie in Fig. 4 gezeigt, wird zwischen Schichten eines Tonminerals 7 durch Binden eines
- 35 organischen Onium-Ions 6 an das Tonmineral 7 ein Raum gebildet.

Das organisierte Tonmineral 7 wird mit einem Hauptgastmolekül 3 in Kontakt gebracht, das eine polare Gruppe 30 aufweist. Das Hauptgastmolekül 3 dringt dann in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals 7 ein. Die polare Gruppe 30 des eintretenden Hauptgastmoleküls 3 wird über Wasserstoffbrückenbindungen an die Silikatschichten des Tonminerals 7 gebunden. Diese Bindung lässt es zu, dass das Hauptgastmolekül 3 in dem Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals 7 verbleibt, ohne dass es aufgrund der Polarität der Oberfläche des Tonminerals 7 eliminiert wird. Wie im ersten Verfahren erweitert sich der Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals 7 auch in ausreichender Weise. Durch Kneten des erweiterten zweiten Verbundtonmaterials 200 mit dem Kautschukmaterial, wird das inhärent polare Tonmineral einheitlich auf einer molekularen Ebene in dem Kautschukmaterial dispergiert.

Die ungesättigte Gruppe des Hauptgastmoleküls wird mit den Kautschukmolekülen vernetzt, wodurch die dynamischen Eigenschaften des Verbundton-Kautschukmaterials verbessert werden.

Dies schränkt die Bewegung der Kautschukmoleküle in der Nähe der Silikatschichten ein, was zu verbesserten dynamischen Eigenschaften des Verbundton-Kautschukmaterials führt, insbesondere bei der Härte und dem Elastizitätsmodul.

Es ist auch möglich, sowohl das erste als auch das zweite Verbundtonmaterial mit dem Kautschukmaterial zu kneten, so dass eine Vernetzung zwischen dem zweiten Gastmolekül, dem Hauptgastmolekül und den Kautschukmolekülen stattfindet. Dieses Verfahren wirkt in gleicher Weise wie das vorstehend beschriebene Verfahren. Die anderen Aspekte entsprechen den Aspekten des ersten Verfahrens.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert, die sich auf bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beziehen.

Beispiel 1

Nachstehend wird ein Verbundtonmaterial eines Beispiels gemäß dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung beschrieben.

Wie in Fig. 1B gezeigt, wird das Verbundtonmaterial dieses Beispiels aus einem Tonmineral 7, das über Ionenbindungen an ein organisches Onium-Ion 6 organisiert wurde, und einem

Hauptgastmolekül 3 gebildet, das an beiden Enden eine polare Gruppe 30 aufweist. Das Hauptgastmolekül 3 ist mindestens teilweise in einen Raum zwischen Schichten des Tonminerals 7 eingelagert. Die polare Gruppe 30 des Hauptgastmoleküls 3 ist über Wasserstoffbrückenbindungen an das Tonmineral 7 gebunden.

5

Als Tonmineral wurde Natrium-Montmorillonit (hergestellt in der Präfektur Yamagata, Ionenaustauschkapazität: 120 Milliäquivalente/100 g) verwendet. Als organisches Onium-Ion wurde Distearyltrimethylammoniumchlorid (38 Kohlenstoffatome) verwendet.

- 10 Als Hauptgastmolekül wurde hydriertes Polybutadien (durchschnittlich 210 Kohlenstoffatome, Molekulargewicht: etwa 3000) mit Hydroxylgruppen (OH) an den Enden verwendet (Handelsmarke: Polytail H, hergestellt von MITSUBISHI KAGAKU Co., Ltd.). (nachstehend als "Polytail H" bezeichnet.)

- 15 Nachstehend wird das Verfahren zur Herstellung des Verbundtonmaterials beschrieben.

Zunächst werden 20,0 g des Montmorillonits in 2000 ml Wasser bei 80°C dispergiert. Anschließend wurden 21,0 g Distearyltrimethylammoniumchlorid in 1500 ml Wasser bei 80°C gelöst. Beide wässrigen Lösungen wurden gemischt und filtriert. Der erhaltene

- 20 Niederschlag wurde zweimal mit 80°C warmem Wasser gewaschen.

Durch Verdampfen des Wassers wurde ein Montmorillonit erhalten, der durch Ionenbindung zu dem Distearyltrimethylammoniumion organisiert ist. Der erhaltene Montmorillonit wird nachstehend als "DSDM-Montmorillonit" bezeichnet. Der anorganische Gehalt des gebildeten DSDM-Montmorillonits betrug 54,2 Gew.-%. Der Zwischenschichtabstand des Montmorillonits wurde mit der Röntgenbeugungsmethode gemessen, um das Erweiterungsverhalten zu beobachten. Der Zwischenschichtabstand des DSDM-Montmorillonits betrug 32,8 Å (3,28 nm).

- 30 Dann wurden 1 g Polytail H und 1 g DSDM-Montmorillonit 20 g Toluol als Lösungsmittel zugesetzt und 6 Stunden gemischt. Das Mischungsverhältnis von Polytail H zu DSDM-Montmorillonit betrug 1,0 g zu 1,0 g.

- 35 Das Toluol wurde unter vermindertem Druck entfernt, um das Verbundtonmaterial zu isolieren. Der mit der Röntgenbeugungsmethode gemessene Zwischenschichtabstand des in dem Verbundtonmaterial enthaltenen Montmorillonits betrug 38,7 Å (3,87 nm).

Dies zeigt, dass die Zugabe des Polytail H, das durch Einbringen von Hydroxylgruppen in hydriertes Polybutadien erzeugt worden ist, verglichen mit dem Fall, bei dem kein Polytail H zugesetzt wurde, zur Erweiterung des Zwischenschichtabstands des Montmorillonits beitrug.

5 Beispiel 2

In diesem Beispiel wurde das Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde das Mischungsverhältnis des Polytail H als Hauptgastmolekül geändert. Der Zwischenschichtabstand des Montmorillonits als Tonmineral wurde mit der Röntgenbeugungsmethode gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2 zeigt, dass sich der Zwischenschichtabstand des Montmorillonits mit steigendem Mischungsverhältnis des Polytail H erhöht. Wenn das Mischungsverhältnis von Polytail H zu DSDM-Montmorillonit 10,0 g zu 1,0 g beträgt, wurde kein deutlicher Peak beobachtet, da der Zwischenschichtabstand die Meßgrenze von 88 Å (8,8 nm) übersteigt.

Es ist offensichtlich, dass sich der Zwischenschichtabstand des Tonminerals mit steigender Zugabemenge des Hauptgastmoleküls, das die polare Gruppe aufweist, erhöht.

20

Tabelle 2

| Mischungsverhältnis von Polytail H/DSDM-Montmorillonit (g/g) | Zwischenschichtabstand des Montmorillonits (Å) [nm] |
|--|---|
| 0 (nur DSDM-Montmorillonit) | 32,8 [3,28] |
| 0,5 | 37,1 [3,71] |
| 1,0 | 38,7 [3,87] |
| 1,5 | 41,6 [4,16] |
| 2,0 | 41,8 [4,18] |
| 3,0 | 42,9 [4,29] |
| 5,0 | 62,1 [6,21] |
| 10,0 | kein deutlicher Peak |

25 Beispiel 3

In diesem Beispiel wurde das Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde die Art der polaren Gruppe, die in das Hauptgastmolekül eingebracht wurde sowie das Molekulargewicht des Hauptgastmoleküls geändert. Die Arten der polaren Gruppe und das Molekulargewicht des Hauptgastmoleküls sind in Tabelle 3 gezeigt.

5

Der Zwischenschichtabstand des Montmorillonits als Tonmineral wurde mit der Röntgenbeugungsmethode gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind auch in Tabelle 3 gezeigt.

Wie es aus der Tabelle 3 ersichtlich ist, ergaben sich bei einem Molekulargewicht des Polytail H als Hauptgastmolekül von 1500 oder 3000 relativ größere Zwischenschichtabstände. Bei Verwendung von Hydroxylgruppen (OH), Carboxylgruppen (COOH) und Epoxygruppen als polare Gruppen, betrug der Zwischenschichtabstand 40 Å (4,0 nm) oder mehr.

15 Tabelle 3

| Aufbau der Endgruppe | Molekulargewicht | Zwischenschichtabstand (Å) [nm] |
|--|------------------|------------------------------------|
| OH | 3000 | 42,4 [4,24] |
| OH | 1500 | 47,7 [4,77] |
| COOH | 1500 | 53,8 [5,38] |
| $\text{OCH}_2 \text{CHCH}_2$ O | 3000 | 40,5 [4,05] |
| Cl | 3000 | 40,3 [4,03] |

Vergleichsbeispiel 1

20

Als Vergleichsbeispiel wurde ein Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde ein Hauptgastmolekül ohne polare Gruppe (flüssiger Butylkautschuk, hergestellt von Hardman Co., Produktname: Karen 800) dem DSDM-Montmorillonit unter Änderung des Mischungsverhältnisses zugesetzt. Jede Messung des Zwischenschichtabstandes des

25 Tonminerals in verschiedenen Verbundtonmaterialien ist in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4 zeigt, dass sich der Zwischenschichtabstand trotz des Zusatzes einer großen Menge des Hauptgastmoleküls nicht erweitert.

Tabelle 4

| Mischungsverhältnis von Karen 800/DSDM-Montmorillonit (g/g) | Zwischenschichtabstand des Montmorillonits (Å) [nm] |
|---|---|
| 0 (nur DSDM-Montmorillonit) | 32,8 [3,28] |
| 1,0 | 33,1 [3,31] |
| 1,5 | 32,8 [3,28] |
| 2,0 | 32,8 [3,28] |
| 3,0 | 33,7 [3,37] |
| 5,0 | 33,8 [3,38] |
| 10,0 | 33,8 [3,38] |

5 Beispiel 4

In diesem Beispiel wurde das Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde das Stearylammoniumion (18 Kohlenstoffatome) als organisches Onium-Ion verwendet. Das Mischungsverhältnis von Hauptgastmolekül zu dem organisierten

10 Tonmineral betrug 1 g zu 1 g.

Der Zwischenschichtabstand des Verbundtonmaterials betrug 35,6 Å (3,56 nm)

Dies zeigt, dass das vorstehend erwähnte organische Onium-Ion auch zur Erweiterung des
15 Zwischenschichtabstandes beiträgt.

Beispiel 5

In diesem Beispiel wurde das Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch
20 wurde das Laurylammoniumion (12 Kohlenstoffatome) als organisches Onium-Ion und Stearinsäure (18 Kohlenstoffatome) als Hauptgastmolekül verwendet. Das Mischungsverhältnis von Hauptgastmolekül zu dem organisierten Tonmineral betrug 10 g zu 1 g.

25 Der Zwischenschichtabstand des Verbundtonmaterials betrug 42,0 Å (4,20 nm)

Dies zeigt, dass die Verwendung von unpolarer Stearinsäure als Hauptgastmolekül zur Erweiterung des Zwischenschichtabstandes des Tonminerals beiträgt.

Beispiel 6

5

In diesem Beispiel wurde das Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde Mica als Tonmineral verwendet. Das Mischungsverhältnis von Hauptgastmolekül zu dem organisierten Tonmineral betrug 1 g zu 1 g.

10 Der Zwischenschichtabstand des Tonmaterials betrug 41,0 Å (4,10 nm)

Dies zeigt, dass die Verwendung von Mica als Tonmineral wie in Beispiel 1 auch zur Erweiterung des Zwischenschichtabstandes beiträgt.

15 Beispiel 7

In diesem Beispiel wurde das Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde Saponit als Tonmineral verwendet. Der Zwischenschichtabstand des Tonmaterials betrug 37,8 Å (3,78 nm)

20

Beispiel 8

In diesem Beispiel wurde das Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde das Laurinsäureammoniumion als organisches Onium-Ion und ein Polymer mit Epoxygruppen an beiden Enden (hergestellt von MITSUBISHI KAGAKU, Produktname: Polytail EP, etwa 200 Kohlenstoffatome, Schmelzpunkt: 56-59°C) als Hauptgastmolekül verwendet. Das Mischungsverhältnis von Hauptgastmolekül zu dem organisierten Tonmineral betrug 1 g zu 1 g.

25

30 Um das vorstehend genannte Verbundtonmaterial herzustellen, wurden 20 g des Montmorillonits in 2000 ml Wasser bei 80°C dispergiert. Dann wurden 6,2 g des Laurinsäureammoniumions in 1500 ml Wasser bei 80°C gelöst. Beide wässrigen Lösungen wurden gemischt und filtriert. Der erhaltene Niederschlag wurde zweimal mit 80°C warmem Wasser gewaschen, um den durch Ionenbindung an das Laurinsäureammoniumion
35 organisierten Montmorillonit zu erhalten, welcher als LA-Montmorillonit bezeichnet wird.

Der LA-Montmorillonit wurde dem Hauptgastmolekül zugesetzt, das erhitzt und bei 100°C geschmolzen wurde. Anschließend wurde 6 Stunden gerührt, wobei das Verbundtonmaterial gebildet wurde.

- 5 Der Zwischenschichtabstand des Tonminerals betrug 48,0 Å (4,80 nm).

Dies zeigt, dass die Zugabe des LA-Montmorillonits zu der Lösung, die das Hauptgastmolekül enthielt, zur Erweiterung des Zwischenschichtabstandes beiträgt.

10 Beispiel 9

- In diesem Beispiel wurde das Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde das Stearylammunionium (18 Kohlenstoffatome) als organisches Onium-Ion und Polypropylen-Oligomer (hergestellt von SANYO KASEI, Produktname: Yumex 1010, 15 Molekulargewicht: 30000, Erweichungspunkt: 145°C) als Gastmolekül verwendet (hier als "Yumex 1010" bezeichnet). Das Mischungsverhältnis von Gastmolekül zu dem organisierten Tonmineral 1 betrug 1 g zu 1 g.

- Um das Verbundtonmaterial herzustellen, wurde das Gastmolekül erhitzt und bei 200°C 20 geschmolzen, worauf das organisierte Tonmineral zugesetzt und 30 min gemischt wurde, wobei sich das Verbundtonmaterial bildete.

Der Zwischenschichtabstand des Tonminerals betrug 38,2 Å (3,82 nm).

- 25 Dies zeigt, dass die Zugabe des organisierten Tonminerals zu der Lösung, die das Gastmolekül enthielt, zur Erweiterung des Zwischenschichtabstandes beiträgt.

Beispiel 10

- 30 In diesem Beispiel wurde das Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 9 hergestellt, jedoch wurde das Mischungsverhältnis von Yumex 1010 als Gastmolekül geändert.

Der Zwischenschichtabstand des Montmorillonits als Tonmineral wurde gemessen. Die Messergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6 zeigt, dass sich der Zwischenschichtabstand des Montmorillonits mit Zunahme des Mischungsverhältnisses des Yumex 1010 erweiterte.

Wenn ein Gastmolekül mit einer polaren Gruppe verwendet wird, dessen Erweichungspunkt höher als die Raumtemperatur ist, lässt es die Zugabe einer großen Menge davon bei einer Temperatur oberhalb des Erweichungspunkts zu, dass der Zwischenschichtabstand des Tonminerals erweitert wird.

Vergleichsbeispiel 2

In diesem Vergleichsbeispiel wurde das Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde das Butylammoniumion (4 Kohlenstoffatome) als organisches Onium-Ion und Stearylalkohol (18 Kohlenstoffatome) als Hauptgastmolekül verwendet. Das Mischungsverhältnis von Hauptgastmolekül zu dem organisierten Tonmineral 1 betrug 10 g zu 1 g.

Der Zwischenschichtabstand des Verbundtonmaterials betrug 13,8 Å (1,38 nm). Die Anzahl von 4 Kohlenstoffatomen des Butylammoniumions als organisches Onium-Ion war zu gering, um den Zwischenschichtabstand zu erweitern.

Vergleichsbeispiel 3

In diesem Beispiel wurde das Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde Mica als Tonmineral und Octadecan (18 Kohlenstoffatome) als Hauptgastmolekül verwendet. Das Mischungsverhältnis von Hauptgastmolekül zu dem organisierten Tonmineral betrug 10 g zu 1 g.

Der Zwischenschichtabstand des Tonminerals betrug 33,2 Å (3,32 nm). Octadecan als Hauptgastmolekül ist ein nicht-Polymer ohne funktionelle Gruppe am Ende, welches mit dem hydrophilen Tonmineral inkompatibel ist. Das Octadecan wurde folglich von der Oberfläche der Tonschicht eliminiert und konnte den Zwischenschichtabstand des Tonminerals nicht erweitern.

Tabelle 5 zeigt jede Zusammensetzung des Verbundtonmaterials in den Beispielen 1 und 4 bis 9 und den Vergleichsbeispielen 2 und 3, sowie den jeweiligen Zwischenschichtabstand des Tonminerals.

Tabelle 5

| | Organisches Onium-Ion | Tonmineral | Gastmolekül | Mischungsverhältnis der Menge des Gast- moleküls (*) | Zwischenschichtabstand des Tonminerals (Å) [nm] |
|----------------------|---------------------------------------|----------------|---|--|--|
| Beispiel 1 | Distearyldimethyl- ammoniumchlorid | Montmorillonit | Polyolefin mit OH-Gruppe an beiden Enden (Molekulargewicht: 3000) | 1 | 38,7 [3,87] |
| Beispiel 4 | Stearylammoniumion | Montmorillonit | Polyolefin mit OH-Gruppe an beiden Enden (Molekulargewicht: 3000) | 1 | 35,6 [3,56] |
| Beispiel 5 | Laurylammoniumion | Montmorillonit | Stearinsäure | 10 | 42,0 [4,20] |
| Beispiel 6 | Distearyldimethyl- ammoniumchlorid | Mica | Polyolefin mit OH-Gruppe an beiden Enden (Molekulargewicht: 3000) | 1 | 41,0 [4,10] |
| Beispiel 7 | Distearyldimethyl- ammoniumchlorid | Saponit | Polyolefin mit OH-Gruppe an beiden Enden (Molekulargewicht: 3000) | 1 | 37,8 [3,78] |
| Beispiel 8 | Laurinsäureammonium- ion | Montmorillonit | Polymer mit Epoxygruppen an beiden Enden (Schmelzpunkt: 56- 59°C) | 1 | 48,0 [4,80] |
| Beispiel 9 | Stearylammoniumion | Montmorillonit | Carbonsäureanhydrid-enhaltendes Polypropylen (Molekulargewicht: 30000, Erweichungspunkt: 145°C) | 1 | 38,2 [3,82] |
| Vergleichsbeispiel 2 | Butylammoniumion | Montmorillonit | Stearylalkohol | 10 | 13,8 [1,38] |
| Vergleichsbeispiel 3 | Distearyldimethyl- ammoniumchlorid | Mica | Octadecan | 10 | 33,2 [3,32] |

(*) Mischungsverhältnis der Menge des Gastmoleküls: Mischungsverhältnis des Gastmoleküls (g) zu 1 g des organisierten Tonminerals

Tabelle 6

| Mischungsverhältnis von Yumex 1010/mit Stearylammmoniumion organisierter Montmorillonit (g/g) | Zwischenschichtabstand des Montmorillonits (Å) [nm] |
|---|--|
| 0 (nur organisierter Montmorillonit) | 21,5 [2,15] |
| 0,25 | 24,4 [2,44] |
| 1 | 38,2 [3,82] |
| 3 | 72,3 [7,23] |

5 Beispiel 11

Nachstehend wird ein Verbundtonmaterial des Beispiels gemäß des zweiten Aspekts der vorliegenden Erfindung beschrieben.

- 10 Wie in Fig. 2 gezeigt, wird das Verbundtonmaterial gebildet aus einem Tonmineral 7, das mit einem organischen Onium-Ion mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen organisiert ist, einem ersten Gastmolekül 1, das eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions ist oder größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions und dessen polare Gruppe 10 über Wasserstoffbrückenbindungen
- 15 an das Tonmineral 7 gebunden ist, sowie einem zweiten Gastmolekül 2, dessen molekulare Länge größer ist als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions und das keine polare Gruppe enthält. Das erste bzw. zweite Gastmolekül ist mindestens teilweise in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals 7 eingelagert.
- 20 Als Tonmineral wurde Natrium-Montmorillonit (hergestellt in der Präfektur Yamagata, Ionenaustauschkapazität: 120 Milliäquivalente/100 g) verwendet. Als organisches Onium-Ion wurde das Distearyldimethylammoniumion (38 Kohlenstoffatome) verwendet. Als erstes Gastmolekül wurde Stearinsäure (18 Kohlenstoffatome) und als zweites Gastmolekül wurde flüssiger Butylkautschuk (hergestellt von Hardman, Produktname: Karen 800) mit einem
- 25 Molekulargewicht von 5000 verwendet.

Nachstehend wird das Verfahren zur Herstellung des Verbundtonmaterials beschrieben.

Zunächst wurden 20,0 g des Montmorillonits in 2000 ml Wasser bei 80°C dispergiert. Anschließend wurden 21,0 g Distearyl dimethylammoniumchlorid in 1500 ml Wasser bei 80°C gelöst. Beide wässrigen Lösungen wurden gemischt und filtriert. Der erhaltene Niederschlag wurde zweimal mit 80°C warmem Wasser gewaschen, wobei Montmorillonit erhalten wurde, der mit Distearyl dimethylammoniumionen organisiert war (nachstehend als DSDM-Montmorillonit bezeichnet).

Der anorganische Gehalt des erhaltenen DSDM-Montmorillonits betrug 54,2 Gew.-%. Der Zwischenschichtabstand des Montmorillonits wurde mit der Röntgenbeugungsmethode gemessen, um das Erweiterungsverhalten zu beobachten. Der Zwischenschichtabstand des DSDM-Montmorillonits betrug 32,8 Å (3,28 nm).

Dann wurden 1,0 g des DSDM-Montmorillonits, 0,5 g Stearinsäure und 1,0 g flüssiger Butylkautschuk (hergestellt von Hardman Co., Produktname: Karen 800) 20 g Toluol als Lösungsmittel zugesetzt und 6 Stunden gemischt. Das Toluol wurde unter vermindertem Druck entfernt, um das Verbundtonmaterial zu isolieren.

Der mit der Röntgenbeugungsmethode gemessene Zwischenschichtabstand des in dem Verbundtonmaterial enthaltenen Montmorillonits betrug 54,8 Å (5,48 nm).

Dies zeigt, dass die Zugabe von Stearinsäure und flüssigem Butylkautschuk, verglichen mit dem Fall, bei dem diese Materialien nicht zugesetzt wurden, zur Erweiterung des Zwischenschichtabstands des Montmorillonits beitrug.

Beispiel 12

In diesem Beispiel wurde das Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 11 hergestellt, jedoch wurde das Mischungsverhältnis von Stearinsäure als erstem Gastmolekül und flüssigem Butylkautschuk (hergestellt von Hardman Co., Produktname: Karen 800) als zweitem Gastmolekül geändert. Als organisches Tonmineral wurde 1,0 g des DSDM-Montmorillonit von Beispiel 11 verwendet.

Der Zwischenschichtabstand des Montmorillonits als Tonmineral wurde mit der Röntgenbeugungsmethode gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7 zeigt, dass sich der Zwischenschichtabstand des Montmorillonits mit steigender Zugabemenge von Stearinsäure als erstem Gastmolekül erweitert.

Tabelle 7

5

| Organisiertes Tonmineral (g) | Erstes Gastmolekül Stearinsäure (g) | Zweites Gastmolekül flüssiger Butylkautschuk (g) | Zwischenschichtabstand des Tonminerals (Å) [nm] |
|------------------------------|-------------------------------------|--|---|
| 1,0 | 0 | 1,0 | 36,3 [3,63] |
| ↑ | 0,1 | ↑ | 42,9 [4,29] |
| ↑ | 0,5 | ↑ | 54,8 [5,48] |
| ↑ | 1,0 | ↑ | 55,2 [5,52] |
| ↑ | 2,0 | ↑ | 58,5 [5,85] |
| ↑ | 1,0 | 0 | 44,0 [4,40] |

Beispiel 13

- 10 In diesem Beispiel wurde das Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 12 hergestellt, jedoch wurde Stearylalkohol als erstes Gastmolekül verwendet und das Mischungsverhältnis von erstem und zweitem Gastmolekül wurde geändert.

- 15 Der Zwischenschichtabstand des Montmorillonits als Tonmineral wurde mit der Röntgenbeugungsmethode gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 8 gezeigt. Tabelle 8 zeigt, dass sich die Zwischenschicht des Montmorillonits mit steigender Zugabemenge des Stearylalkohols als erstes Gastmolekül erweitert.

Tabelle 8

20

| Organisiertes Tonmineral (g) | Erstes Gastmolekül Stearylalkohol (g) | Zweites Gastmolekül flüssiger Butylkautschuk (g) | Zwischenschichtabstand des Tonminerals (Å) [nm] |
|------------------------------|---------------------------------------|--|---|
| 1,0 | 0 | 1,0 | 36,3 [3,63] |
| ↑ | 0,1 | ↑ | 42,4 [4,24] |
| ↑ | 0,5 | ↑ | 53,5 [5,35] |

| | | | |
|---|-----|---|-------------|
| ↑ | 1,0 | ↑ | 52,9 [5,29] |
| ↑ | 2,0 | ↑ | 57,0 [5,70] |
| ↑ | 1,0 | 0 | 42,0 [4,20] |

Beispiel 14

- 5 In diesem Beispiel wurde das Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 11 hergestellt, jedoch wurde als zweites Gastmolekül 1,0 g flüssiges Polyisopren (hergestellt von Kuraray, Produktname: Kuraprene LIR-30) verwendet. Dieses flüssige Polyisopren hatte ein Molekulargewicht von 29000 und enthielt keine funktionelle Gruppe.
- 10 Der mit der Röntgenbeugungsmethode gemessene Zwischenschichtabstand des Montmorillonits als Tonmineral im Verbundtonmaterial betrug 55,9 Å (5,59 nm)

Beispiel 15

- 15 In diesem Beispiel wurde das Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 11 hergestellt, jedoch wurde als zweites Gastmolekül 1,0 g flüssiges Polybutadien (hergestellt von NIPPON SODA, Produktname: B-2000) verwendet. Dieses flüssige Polybutadien hatte ein Molekulargewicht von 1800 bis 2200 und enthielt keine funktionelle Gruppe.
- 20 Der mit der Röntgenbeugungsmethode gemessene Zwischenschichtabstand des Montmorillonits als Tonmineral im Verbundtonmaterial betrug 59,2 Å (5,92 nm)

Beispiel 16

- 25 In diesem Beispiel wurde das Verbundtonmaterial gemäß Beispiel 11 hergestellt, jedoch wurden gequollener Mica (hergestellt von Corp Chemical) als Tonmineral, das mit Laurylammoniumionen (12 Kohlenstoffatome) als organisches Onium-Ion, Laurinsäure (12 Kohlenstoffatome) als erstes Gastmolekül und Polystyrol (Molekulargewicht: 25000) als zweites Gastmolekül organisiert war, in einem Mischungsverhältnis von 1 : 1 : 10 gemischt.
- 30 Der mit der Röntgenbeugungsmethode gemessene Zwischenschichtabstand des Mica als Tonmineral im Verbundtonmaterial betrug 120 Å (12,0 nm) oder mehr. Wenn keine

Laurinsäure als erstes Gastmolekül zugesetzt wurde, ergab sich ein kleiner Zwischenschichtabstand von 18 Å (1,8 nm).

Beispiel 17

5

Nachstehend wird ein Verbundton-Kautschukmaterial dieses Beispiels gemäß des dritten Aspekts der vorliegenden Erfindung beschrieben.

10

Das Verbundton-Kautschukmaterial wird durch Kneten des ersten Verbundtonmaterials und des Kautschukmaterials hergestellt und das in dem ersten Verbundtonmaterial enthaltene zweite Gastmolekül wird mit den Kautschukmolekülen vernetzt.

15

20

Wie in Fig. 3 gezeigt, wird das Verbundtonmaterial gebildet aus einem Tonmineral 7, das mit einem organischen Onium-Ion mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen organisiert ist, einem ersten Gastmolekül 1 mit einer molekularen Länge, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions ist oder kleiner als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist und eine an das Tonmineral 7 über Wasserstoffbrückenbindungen gebundene polare Gruppe 10 aufweist, sowie einem zweiten Gastmolekül 2, das eine molekulare Länge aufweist, die größer ist als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions und das keine polare Gruppe enthält. Das erste bzw. das zweite Gastmolekül ist mindestens teilweise in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals 7 eingelagert.

25

Als Tonmineral wurde Natrium-Montmorillonit (hergestellt in der Präfektur Yamagata, Ionenaustauschkapazität: 120 Milliäquivalente/100 g) verwendet. Als organisches Onium-Ion wurde das Distearyltrimethylammoniumion (38 Kohlenstoffatome) verwendet. Als erstes Gastmolekül wurde Stearinsäure (18 Kohlenstoffatome) verwendet. Als zweites Gastmolekül wurde flüssiger Butylkautschuk (hergestellt von Hardman Co., Produktname: Karen 800) mit einem Molekulargewicht von 5000 verwendet.

30

Nachstehend wird das Verfahren zur Herstellung des vorstehend beschriebenen Verbundton-Kautschukmaterials beschrieben.

35

Zunächst wurden 20 g des Montmorillonits in 2000 ml Wasser bei 80°C dispergiert. Anschließend wurden 21,0 g Distearyltrimethylammoniumchlorid in 1500 ml Wasser bei 80°C gelöst. Beide Lösungen wurden gemischt und filtriert. Der erhaltene Niederschlag

wurde zweimal mit 80°C warmem Wasser gewaschen, wobei Montmorillonit erhalten wurde, der als DSDM-Montmorillonit organisiert war.

Der anorganische Gehalt des erhaltenen DSDM-Montmorillonits betrug 54,2 Gew.-%. Der
5 Zwischenschichtabstand des Montmorillonits wurde mit der Röntgenbeugungsmethode gemessen, um das Erweiterungsverhalten zu beobachten und betrug 32,8 Å (3,28 nm).

Dann wurden 1,0 g des DSDM-Montmorillonits, 0,5 g Stearinsäure und 1,0 g flüssiger Butylkautschuk (hergestellt von Hardman Co., Produktname: Karen 800) 20 g Toluol als
10 Lösungsmittel zugesetzt und 6 Stunden gemischt. Das Toluol wurde unter vermindertem Druck entfernt, um das erste Verbundtonmaterial zu isolieren.

Der mit der Röntgenbeugungsmethode gemessene Zwischenschichtabstand des in dem Verbundtonmaterial enthaltenen Montmorillonits betrug 54,8 Å (5,48 nm). Dies zeigt, dass
15 der Zwischenschichtabstand des Montmorillonits durch Zugabe von Stearinsäure und flüssigem Butylkautschuk erweitert werden kann.

Anschließend wurden das erste Verbundtonmaterial und das Kautschukmaterial mit einer Walze gemäß ASTM D 3182 geknetet. Als Kautschukmaterial wurde Butylkautschuk
20 (hergestellt von Nihon Synthetic Rubber, Produktname: Butyl 268) verwendet.

Zur Herstellung des Verbundton-Kautschukmaterials wurden 20 Teile pro 100 Teile Kautschuk (phr) des ersten Verbundtonmaterials (Tonmineralgehalt: 5 phr), 20 phr Ruß (Asahi Carbon: #70), 1 phr Zinkoxid, 1,75 phr Schwefel und 1 phr
25 Vulkanisationsbeschleuniger mit 100 phr des Kautschukmaterials gemischt.

Nachdem das Verbundton-Kautschukmaterial gleichförmig geknetet worden war, wurde es 40 min bei 150°C vulkanisiert und als 2 mm dicke Folie geformt. Von der Folie wurde eine Klasse 3-Dumbbell-Testprobe abgeschnitten und hinsichtlich der Zugfestigkeit getestet. Die
30 gemessene Zugfestigkeit betrug 18,0 MPa.

Es wurde auch eine Folie mit einer Dicke von 0,5 mm hergestellt, die hinsichtlich der Durchlässigkeit gegenüber Stickstoffgas untersucht wurde. Der gemessene Gasdurchlässigkeitsfaktor betrug $1,9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm Hg}^{-1}$.

Beispiel 18

In diesem Beispiel wurden verschiedene Verbundton-Kautschukmaterialien durch Änderung des Mischungsverhältnisses der Bestandteile hergestellt, die als Folien geformt wurden (Proben 1 bis 16). Die dynamischen Eigenschaften jeder Folie wurden bewertet.

Wie in Tabelle 9 gezeigt, wurde das zweite Verbundtonmaterial für das Verbundton-Kautschukmaterial verwendet. Wie in Fig. 4 gezeigt, ist das zweite Verbundtonmaterial 200 aus einem Tonmineral 7, das mit einem organischen Onium-Ion 6 organisiert war, und einem Hauptgastmolekül 3 mit einer polaren Gruppe 30 ausgebildet. Als organisiertes Tonmineral wurde DSDM-Montmorillonit (DSDM-Mt) verwendet. Das Gewichtsverhältnis des Distearyl dimethylammoniumions zu dem Montmorillonit des DSDM-Mt wurde konstant gehalten. Als Hauptgastmolekül wurde flüssiges Butadien (hergestellt von NIPPON SODA, Produktname: G2000) mit einer OH-Gruppe an beiden Enden verwendet (nachstehend als flüssiger Kautschuk bezeichnet). Als Kautschukmaterial wurde Butylkautschuk (Nihon Synthetic Rubber, Produktname: Butyl 268) verwendet. Für Vergleichszwecke wurde nicht organisierter natürlicher Montmorillonit (Na-Mt) als Tonmineral verwendet.

Die dynamischen Eigenschaften der aus dem Verbundton-Kautschukmaterial ausgebildeten Folie wurden bezüglich des Gasdurchlässigkeitsfaktors, des dynamischen Elastizitätsmoduls, der Zugfestigkeit, der Dehnung und der Zugspannung untersucht.

Der dynamische Elastizitätsmodul wurde mit einem Viskoelastizitätsspektrometer bestimmt. Die Zugspannung wurde in einem Zugtest bestimmt.

Die Messergebnisse sind in Tabelle 9 gezeigt. In der Spalte des Verbundverhältnisses von DSDM-Mt bezieht sich der in Klammern angegebene Wert auf den Gewichtsanteil des Montmorillonits und der links von der Klammer angegebene Wert bezieht sich auf den Gewichtsanteil des Distearyl dimethylammoniumions in Gewichtsteilen. In der Spalte des Gasdurchlässigkeitsfaktors bedeutet ein Bindestrich, dass ein solcher Faktor nicht gemessen wurde.

Als erstes wurde organisierter oder nicht organisierter Montmorillonit gemäß den Messergebnissen von Tabelle 9 untersucht.

Die Probe 9, bei der organisierter DSDM-Mt verwendet wurde, zeigt im Vergleich mit Probe 12, bei der nicht organisierter Montmorillonit verwendet wurde, einen viel besseren dynamischen Elastizitätsmodul und eine viel bessere Undurchlässigkeit gegenüber Gasen. Dies zeigt, dass das Organisieren des Montmorillonits die dynamischen Eigenschaften verbessert.

Wenn der Montmorillonit organisiert wird, dringt der flüssige Butylkautschuk in den Abschnitt zwischen den Montmorillonitschichten ein. Als Folge wird der Zwischenschichtabschnitt erweitert, wodurch der Montmorillonit einheitlich auf molekularer Ebene in dem Kautschukmaterial dispergiert werden kann. Der Montmorillonit schränkt die molekulare Bewegung des Kautschukmaterials ein und verbessert folglich die dynamischen Eigenschaften des Verbundton-Kautschukmaterials wie den dynamischen Elastizitätsmodul, die Undurchlässigkeit gegenüber Gasen oder dergleichen.

Wenn im Gegensatz dazu der Montmorillonit nicht organisiert ist, kann der flüssige Butylkautschuk nicht in den Zwischenschichtabschnitt eindringen. Als Folge erweitert sich der Zwischenschichtabschnitt nicht und der Montmorillonit wird nicht einheitlich im Kautschukmaterial dispergiert. So wird die Molekülbewegung des Kautschukmaterials kaum beschränkt und die dynamischen Eigenschaften des Verbundton-Kautschukmaterials verbessern sich nicht.

Als nächstes wurde der dynamische Elastizitätsmodul des Verbundton-Kautschukmaterials untersucht.

Wie die Proben 5, 6 und 7 von Tabelle 9 zeigen, wird der dynamische Elastizitätsmodul mit steigendem Montmorillonitgehalt wesentlich verbessert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Zwischenschichtabschnitt umso breiter wird, je mehr flüssiger Butylkautschuk in den Zwischenschichtabschnitt des Montmorillonits eindringt, was eine einheitliche Dispergierung des Montmorillonits in dem Kautschukmaterial erleichtert. Als Folge steigt der dynamische Elastizitätsmodul an.

Die Probe 10, die mehr Montmorillonit enthält als Probe 9, zeigt einen verbesserten dynamischen Elastizitätsmodul, obwohl beide Proben keinen Ruß enthalten.

Schließlich wurde die Undurchlässigkeit der Folie gegenüber Gasen untersucht. Probe 1 enthält eine große Rußmenge und keinen Montmorillonit. Dagegen enthalten die Proben 9

und 10 kleine Rußmengen und große Mengen Montmorillonit. Die Proben 9 und 10 mit hohem Montmorillonitgehalt zeigen eine um 60 bis 70 % verringerte Durchlässigkeit gegenüber Gasen. Es ist offensichtlich, dass ein hoher Montmorillonitgehalt zur Verbesserung der Undurchlässigkeit gegenüber Gasen dienen kann.

5

Eine Erhöhung der Menge des organisierten Tonminerals (DSDM-Mt), das zu konstanten Mengen des Kautschukmaterials, des Rußes und des flüssigen Butylkautschuks als Hauptgasmolekül zugegeben wurde (Proben 8, 5, 6 und 7), trug zu einem/einer wesentlich höheren dynamischen Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit und Dehnung sowie zu einer hervorragenden Undurchlässigkeit gegenüber Gasen bei, und zwar im Vergleich zu den Proben 1 bis 4 und 13 bis 16, die kein DSDM-Mt enthielten. Die Proben 5 bis 7, die DSDM-Mt enthielten, zeigten wie die Vergleichsbeispiele ohne DSDM-Mt eine hervorragende Zugspannung.

10

Tabelle 9

| Probe Nr. | Zusammensetzung des Verbundton-Kautschukmaterials (Gew.-%) | | | | | | Gasdurchlässig- keitsfaktor ($\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^2$ $\text{s}^{-1} \text{ cm Hg}^{-1}$) | dynamischer Elastizitätsmodul (MPa) | | Zugfestig- keit (MPa) | Deh- nung (%) | Zug- spannung (MPa) |
|--------------|--|-----|----------------------------|---------------------|-------|--------|--|--|------|-----------------------------|------------------|---------------------------|
| | Kautschuk- material | Ruß | zweites Verbundtonmaterial | | Na-Mt | 2 5 °C | | 100 °C | | | | |
| | | | DSDM-Mt | flüssiger Kautschuk | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | |
| * 1 | 100 | 50 | 0 | 0 | 0 | 2.6 | 21.2 | 12.1 | 17.0 | 539 | 2.30 | |
| * 2 | ↑ | 30 | ↑ | ↑ | ↑ | — | 6.2 | 4.5 | 17.3 | 616 | 1.31 | |
| * 3 | ↑ | 20 | ↑ | ↑ | ↑ | — | 3.3 | 2.6 | 15.9 | 672 | 1.00 | |
| * 4 | ↑ | 0 | ↑ | ↑ | ↑ | — | 1.4 | 1.2 | 2.4 | 544 | 0.45 | |
| 5 | ↑ | 20 | 10(5) | 10 | ↑ | 1.9 | 9.4 | 3.0 | 18.3 | 893 | 0.81 | |
| 6 | ↑ | ↑ | 20(10) | ↑ | ↑ | 1.7 | 38.5 | 9.1 | 16.7 | 973 | 1.18 | |
| 7 | ↑ | ↑ | 30(15) | ↑ | ↑ | 1.8 | 107.0 | 21.9 | 14.8 | 933 | 1.33 | |
| * 8 | ↑ | ↑ | 0 | ↑ | 5 | 2.9 | 3.3 | 2.5 | 17.1 | 815 | 0.77 | |
| 9 | ↑ | 0 | 10(5) | ↑ | 0 | — | 4.3 | 2.1 | 16.4 | 835 | 0.71 | |
| 10 | ↑ | ↑ | 20(10) | ↑ | ↑ | — | 25.8 | 4.7 | 16.4 | 866 | 0.87 | |
| * 11 | ↑ | ↑ | 0 | ↑ | 5 | — | 1.4 | 1.1 | × | × | × | |
| * 12 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | 10 | — | 1.6 | 1.2 | 5.7 | 827 | 0.44 | |
| * 13 | ↑ | 50 | ↑ | ↑ | 0 | — | 17.2 | 10.1 | 17.2 | 670 | 1.68 | |
| * 14 | ↑ | 30 | ↑ | ↑ | ↑ | 2.9 | 5.4 | 3.8 | 18.2 | 716 | 1.06 | |
| * 15 | ↑ | 20 | ↑ | ↑ | ↑ | 2.9 | 2.9 | 2.5 | 15.6 | 689 | 0.81 | |
| * 16 | ↑ | 0 | ↑ | ↑ | ↑ | — | 1.3 | 1.2 | 1.6 | 440 | 0.46 | |

↑: Vergleichsprobe

5

PATENTANSPRÜCHE

10 1. Ein Verbundtonmaterial, umfassend

- ein Tonmineral mit einem Zwischenschichtabschnitt,
- eine Menge eines organischen Onium-Ions mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen, das an das Tonmineral über eine Ionenbindung gebunden ist, um den
15 Zwischenschichtabschnitt zu erweitern und den Zwischenschichtabschnitt mit einem organischen Molekül kompatibel zu machen und
- eine Menge eines Hauptgastmoleküls als organisches Molekül, das mit dem Zwischenschichtabschnitt kompatibel ist, wobei das Hauptgastmolekül in einer Hauptkette und/oder einer Seitenkette eine polare Gruppe aufweist und mindestens
20 teilweise in den erweiterten Zwischenschichtabschnitt eingelagert und über eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Tonmineral und der polaren Gruppe an das Tonmineral gebunden ist, wobei das Hauptgastmolekül eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist.

25

2. Ein Verbundtonmaterial, umfassend

- ein Tonmineral mit einem Zwischenschichtabschnitt,
- eine Menge eines organischen Onium-Ions mit 6 oder mehr Kohlenstoffatomen, das an das Tonmineral über eine Ionenbindung gebunden ist, um den
30 Zwischenschichtabschnitt zu erweitern und den Zwischenschichtabschnitt mit einem organischen Molekül kompatibel zu machen,
- eine Menge eines ersten Gastmoleküls als organisches Molekül, das mit dem Zwischenschichtabschnitt kompatibel ist, wobei das erste Gastmolekül in einer Hauptkette und/oder einer Seitenkette eine polare Gruppe aufweist und mindestens
35 teilweise in den erweiterten Zwischenschichtabschnitt eingelagert und über eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Tonmineral und der polaren Gruppe an das Tonmineral gebunden ist, wobei das erste Gastmolekül eine molekulare Länge

aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder kleiner als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist und

- ein zweites Gastmolekül ohne polare Gruppe, wobei das zweite Gastmolekül mindestens teilweise in den erweiterten Zwischenschichtabschnitt eingelagert ist und eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist.

3. Verbundtonmaterial nach Anspruch 1, wobei das Molekulargewicht des Hauptgastmoleküls im Bereich von etwa 100 bis etwa 100000, vorzugsweise im Bereich von etwa 500 bis etwa 100000 liegt.

4. Verbundtonmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Hauptgastmolekül oder das erste Gastmolekül eine gerade oder verzweigte olefinische oder paraffinische Kette aufweist oder eine gerade oder verzweigte olefinische oder paraffinische Kette aufweist, die einen aromatischen Ring in der Hauptkette und/oder einer Seitenkette davon enthält.

5. Verbundtonmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die polare Gruppe im Hauptgastmolekül oder im ersten Gastmolekül mindestens eine Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxylgruppen, Halogengruppen, Carboxylgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen, Thiolgruppen, Epoxygruppen und Aminogruppen ist.

6. Verbundtonmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei 10 Gew.-% oder mehr des Gesamtgewichts des Hauptgastmoleküls oder des ersten Gastmoleküls in dem erweiterten Zwischenschichtabschnitt des Tonmaterials eingelagert ist.

7. Verbundtonmaterial nach einem der Ansprüche 2 und 4 bis 6, wobei das zweite Gastmolekül ein unpolares Oligomer oder ein unpolares Polymer mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 1000 bis etwa 500000 ist.

8. Verfahren zur Herstellung eines Verbundtonmaterials, umfassend die Schritte

- Einlagern eines organischen Onium-Ions in einen Zwischenschichtabschnitt eines Tonminerals durch In-Kontakt-Bringen des Onium-Ions mit dem Tonmineral und Bilden einer Ionenbindung dazwischen zur Erweiterung des Zwischenschichtabschnitts und um den Zwischenschichtabschnitt mit einem organischen Molekül kompatibel zu machen, wobei das organische Onium-Ion 6 oder mehr Kohlenstoffatome aufweist,



- In-Kontakt-Bringen des Zwischenschichtabschnitts des Tonminerals, der mit einem organischen Molekül kompatibel gemacht worden ist, mit einem Hauptgastmolekül als organisches Molekül, das mit dem Zwischenschichtabschnitt kompatibel ist, wobei das Hauptgastmolekül in einer Hauptkette und/oder einer Seitenkette eine polare Gruppe aufweist, wodurch eine Wasserstoffbrückenbindung dazwischen gebildet wird, so dass das Hauptgastmolekül mindestens teilweise in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals eingelagert ist, wobei das Hauptgastmolekül eine molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder größer als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der Schritt des In-Kontakt-Bringens durch Zugeben des Tonminerals mit dem Zwischenschichtabschnitt, der mit dem organischen Molekül kompatibel gemacht worden ist, zu einer Lösung durchgeführt wird, die das Hauptgastmolekül gelöst enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der Schritt des In-Kontakt-Bringens durch Zugeben des Tonminerals mit dem Zwischenschichtabschnitt, der mit dem organischen Molekül kompatibel gemacht worden ist, zu dem erweichten oder geschmolzenen Hauptgastmolekül durchgeführt wird.
11. Verfahren zur Herstellung eines Verbundtonmaterials, umfassend die Schritte
- Einlagern eines organischen Onium-Ions in einen Zwischenschichtabschnitt eines Tonminerals durch In-Kontakt-Bringen des Onium-Ions mit dem Tonmineral und Bilden einer Ionenbindung dazwischen zur Erweiterung des Zwischenschichtabschnitts und um den Zwischenschichtabschnitt mit einem organischen Molekül kompatibel zu machen, wobei das organische Onium-Ion 6 oder mehr Kohlenstoffatome aufweist,
- In-Kontakt-Bringen des Zwischenschichtabschnitts des Tonminerals, der mit einem organischen Molekül kompatibel gemacht worden ist, mit
- einem ersten Gastmolekül als organisches Molekül, das mit dem Zwischenschichtabschnitt kompatibel ist, wobei das erste Gastmolekül in einer Hauptkette und/oder einer Seitenkette eine polare Gruppe aufweist, wodurch eine Wasserstoffbrückenbindung dazwischen gebildet wird, so dass das erste Gastmolekül mindestens teilweise in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals eingelagert ist und wodurch der Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals weiter hydrophob gemacht wird, wobei das erste Gastmolekül eine

25.09.01

molekulare Länge aufweist, die gleich der molekularen Länge des organischen Onium-Ions oder kleiner als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions ist und mit

- einem zweiten Gastmolekül ohne polare Gruppe, so dass das zweite Gastmolekül mindestens teilweise in den Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals, der durch Einlagern des ersten Gastmoleküls hydrophob gemacht worden ist, eingelagert ist, wobei das zweite Gastmolekül eine molekulare Länge aufweist, die größer ist als die molekulare Länge des organischen Onium-Ions.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das erste Gastmolekül zunächst mit dem Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals, der mit dem organischen Molekül kompatibel gemacht worden ist, in Kontakt gebracht wird und anschließend das zweite Gastmolekül mit dem Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals, der hydrophob gemacht worden ist, in Kontakt gebracht wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das erste Gastmolekül und das zweite Gastmolekül gleichzeitig mit dem Zwischenschichtabschnitt des Tonminerals in Kontakt gebracht werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei der Schritt des In-Kontakt-Bringens durch Zugabe des Tonminerals mit dem Zwischenschichtabschnitt, der mit dem organischen Molekül kompatibel gemacht worden ist, zu einer Lösung durchgeführt wird, die das erste und das zweite Gastmolekül gelöst enthält.

15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei der Schritt des In-Kontakt-Bringens durch Zugabe des Tonminerals mit dem Zwischenschichtabschnitt, der mit dem organischen Molekül kompatibel gemacht worden ist, zu dem erweichten oder geschmolzenen ersten und zweiten Gastmolekül durchgeführt wird.

16. Ein Mischmaterial, umfassend

- das Verbundtonmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 6 und
- ein synthetisches Harz, das von dem organischen Onium-Ion und den Hauptgastmolekül-Materialien verschieden ist.

17. Ein Mischmaterial, umfassend

- das Verbundtonmaterial nach einem der Ansprüche 2 und 4 bis 7 und
- ein synthetisches Harz, das von einem Oligomer oder Polymer eines Molekültyps gebildet ist, der mit dem zweiten Gastmolekül identisch oder der verschieden davon ist.

18. Ein Verbundton-Kautschukmaterial, umfassend

- ein Kautschukmaterial und
- mindestens ein Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem ersten Verbundtonmaterial und einem zweiten Verbundtonmaterial, wobei
 - das erste Verbundtonmaterial ein Verbundtonmaterial nach einem der Ansprüche 2 und 4 bis 7 ist,
 - das zweite Verbundtonmaterial ein Verbundtonmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 6 ist,

wobei mindestens eines des zweiten Gastmoleküls und des Hauptgastmoleküls mit einem Molekül des Kautschukmaterials vernetzt ist.

19. Verbundton-Kautschukmaterial nach Anspruch 18, wobei das Kautschukmaterial mindestens ein Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturkautschuk, Isoprenkautschuk, Chloroprenkautschuk, Styrolkautschuk, Nitrilkautschuk, Ethylen-Propylenkautschuk, Ethylen-Propylen-Dienkautschuk, Butadienkautschuk, Styrol-Butadienkautschuk, Butylkautschuk, Epichlorhydrinkautschuk, Acrylkautschuk, Urethankautschuk, Fluorkautschuk und Silikonkautschuk ist.

20. Ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundton-Kautschukmaterials, umfassend die Schritte:

- Herstellen eines ersten Verbundtonmaterials gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, wobei das zweite Gastmolekül eine ungesättigte Gruppe umfasst und
- Kneten des ersten Verbundtonmaterials und eines Kautschukmaterials, wodurch zwischen der ungesättigten Gruppe des zweiten Gastmoleküls und dem Kautschukmaterial eine Vernetzung bewirkt wird.

21. Ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundton-Kautschukmaterials, umfassend die Schritte:

- 5 - Herstellen eines zweiten Verbundtonmaterials gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei das Hauptgastmolekül eine ungesättigte Gruppe umfasst und
- Kneten des zweiten Verbundtonmaterials und eines Kautschukmaterials, wodurch zwischen der ungesättigten Gruppe des Hauptgastmoleküls und dem Kautschukmaterial eine Vernetzung bewirkt wird.

28.09.01

696 15 090.5-08

1/4

96/87171 EP-DE

Fig. 1A
STAND DER
TECHNIK

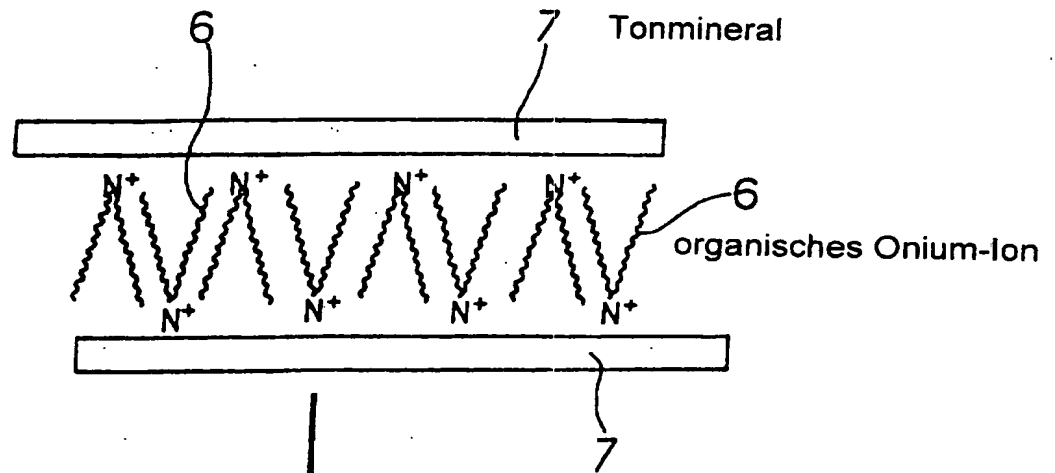


Fig. 1B

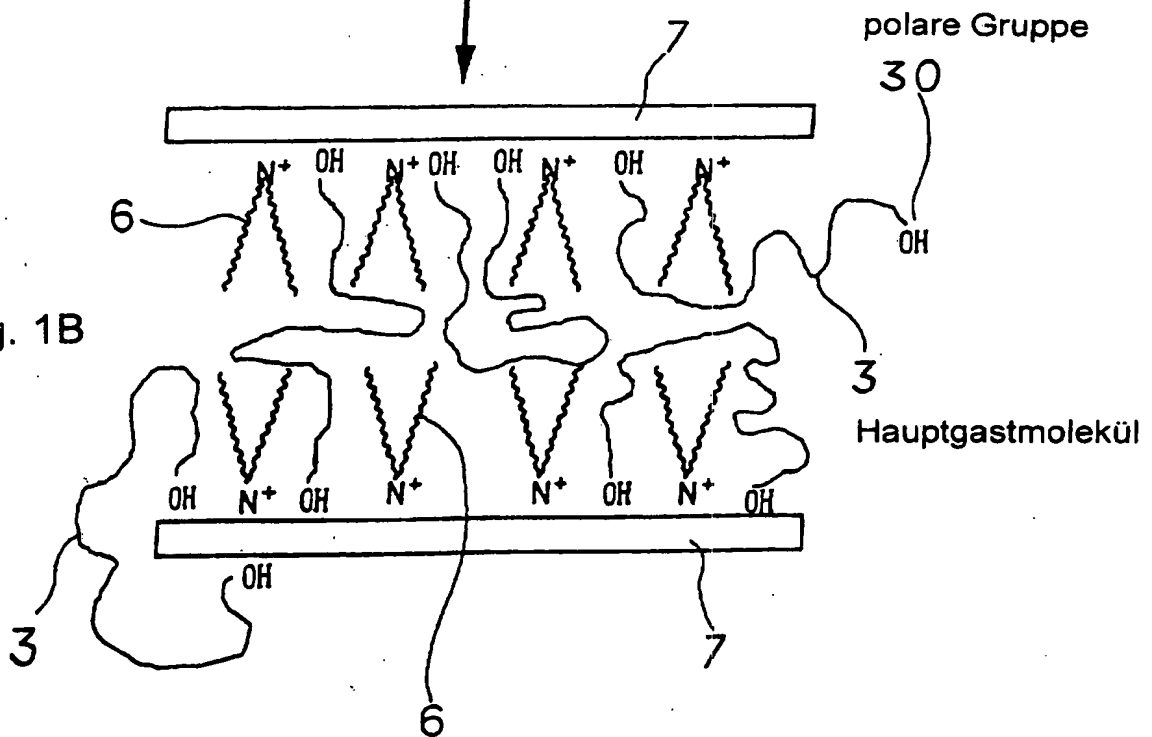


Fig. 2

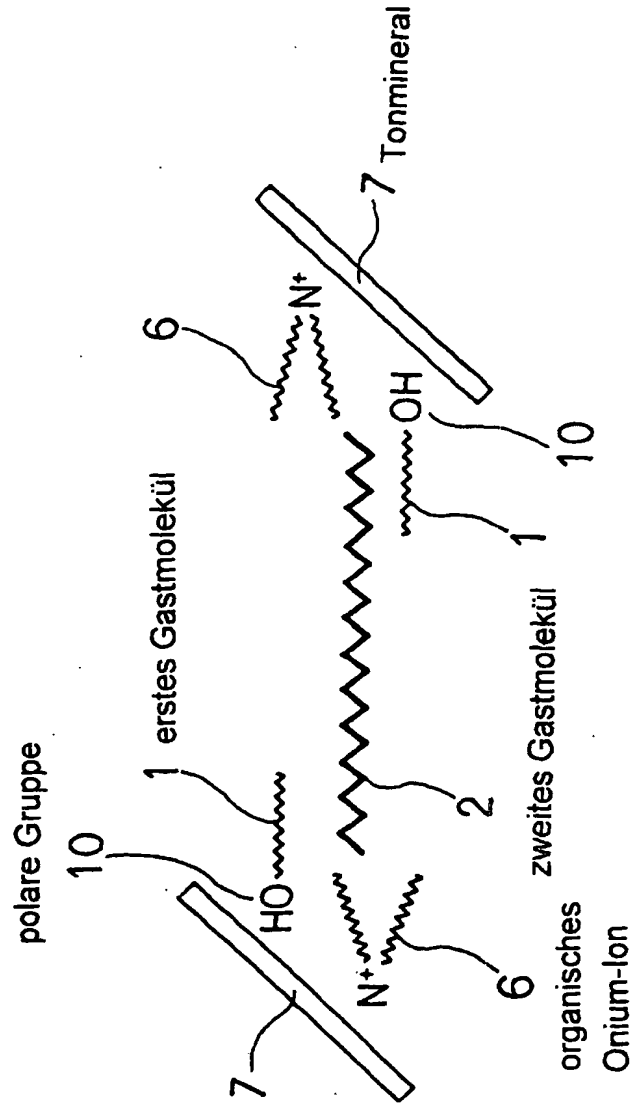


Fig. 3

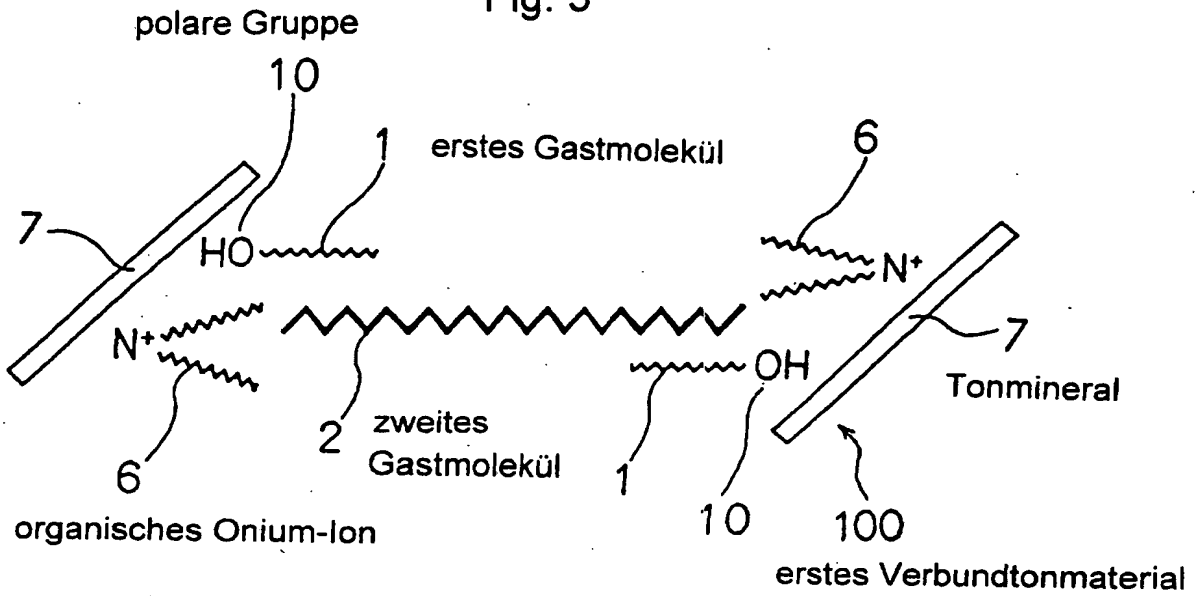
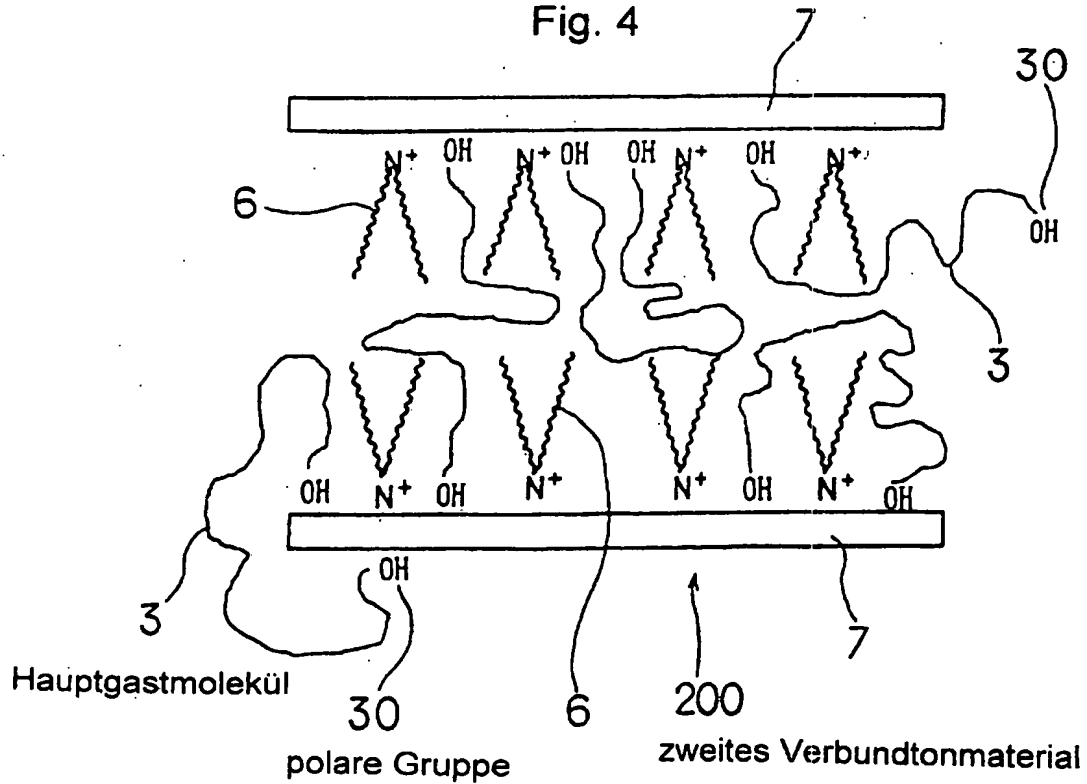


Fig. 4



25.09.01

4/4

Fig. 5
STAND DER
TECHNIK

